

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

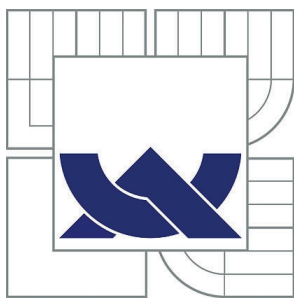
ORGANICKÉ PEVNOLÁTKOVÉ LASERY

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

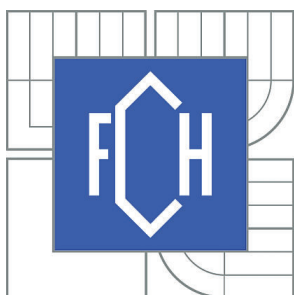
Bc. JAN KOUTNÝ

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

ORGANICKÉ PEVNOLÁTKOVÉ LASERY

ORGANIC SOLID STATE LASERS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. JAN KOUTNÝ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Mgr. MARTIN VALA, Ph.D.

BRNO 2013



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0713/2012	Akademický rok: 2012/2013
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Bc. Jan Koutný	
Studijní program:	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí práce	doc. Mgr. Martin Vala, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Organické pevnolátkové lasery

Zadání diplomové práce:

Práce bude zaměřena na studium vztahu mezi chemickou strukturou látek a jejich klíčovými vlastnostmi pro konstrukci organických pevnolátkových laserů. Půjde zejména o optické vlastnosti jako je absorpce a emise světla. Práce se bude dále zabývat přípravou modelových součástek ve formě tenkých vrstev, na kterých bude studována zesílená spontánní emise. Mezi studované klíčové parametry bude patřit zejména prahová energie pro generování laserového záření a dále koeficient zesílení, koeficient útlumu a další.

Termín odevzdání diplomové práce: 3.5.2013

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Jan Koutný
Student(ka)

doc. Mgr. Martin Vala, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Předmětem diplomové práce je příprava a charakterizace modelových součástek pro tenkovrstvé organické pevnolátkové lasery. Práce se dále zabývá srovnáním různých metod určení prahové energie, při které dochází k zesílené spontánní emisi studovaného derivátu diketo-pyrrolo-pyrrolu. Teoretické část je věnována shrnutí poznatků o interakci světelného záření s hmotou a laserům se zaměřením na organické pevnolátkové lasery. Praktická část se zaměřuje na vlastní přípravu modelových součástek pro organické pevnolátkové lasery, úpravu aparatury pro jejich charakterizaci, srovnání vyhodnocovacích metod pro stanovení prahové energie a studium vlivu různých podmínek přípravy součástek.

ABSTRACT

The aim of this thesis is the preparation and characterization of model components for organic thin-film solid-state lasers. The theses focuses on comparing different methods of determining the threshold energy, which leads to an amplified spontaneous emission of the studied derivative diketo-pyrrolo-pyrrole. The theoretical part is devoted to a summary of knowledge on the interaction of light with matter and lasers with a focus on organic solid-state lasers. The practical part is focused on preparation of model components for organic solid-state lasers, modification of apparatus for their characterization, comparison of evaluation methods for determining the threshold energy and study of the effect of different conditions of components preparation.

KLÍČOVÁ SLOVA

organické pevnolátkové lasery, tenkovrstvá laserová média, diketo-pyrrolo-pyrroly, zesílená spontánní emise

KEYWORDS

organic solid-state lasers, thin-film laser medium, diketo-pyrrolo-pyrroles, amplified spontaneous emission

KOUTNÝ, J. *Organické pevnolátkové lasery*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 57 s. Vedoucí diplomové práce doc. Mgr. Martin Vala, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych na tomto místě poděkoval vedoucímu svém diplomové práce doc. Mgr. Martinu Valovi, Ph.D. a D.E.A. Imadu Ouzzanouvi za odborné vedení, cenné rady a připomínky při zpracování této práce.

OBSAH

ÚVOD.....	8
TEORETICKÁ ČÁST	9
1 INTERAKCE ELEKTROMAGNETICKÉHO ZÁŘENÍ S HMOTOU	9
1.1 Elektromagnetické záření	9
1.1.1 Vlastnosti vlny.....	9
1.1.2 Vlastnosti fotonu	10
1.1.3 Elektromagnetické spektrum.....	10
1.1.4 Transmittance a absorbance	10
1.1.5 Lambertův-Beerův zákon	10
1.2 Luminiscence	11
1.2.1 Fluorescence a fosforescence	11
1.2.2 Spontánní a stimulovaná emise	12
1.2.3 Zesílená spontánní emise (ASE)	12
2 LASERY.....	13
2.1 Optický zesilovač	13
2.1.1 Čerpání zesilovače.....	13
2.1.2 Tříhladinový optický zesilovač	13
2.1.3 Čtyřhladinový optický zesilovač.....	14
3 ORGANICKÉ PEVNOLÁTKOVÉ LASERY (OPL).....	16
3.1 Tenkovrstvé pevnolátkové systémy	17
4 DIKETO-PYRROLO-PYRROLY (DPP)	18
4.1 Modifikace DPP	18
4.2 DPP v organických pevnolátkových laserech	19
PRAKTICKÁ ČÁST.....	20
5 ZKOUMANÉ MATERIÁLY	20
6 PŘÍPRAVA VZORKŮ	21
6.1 Čištění podložních skel	21
6.2 Rotační nanášení	21
6.3 Finální úprava vzorků.....	22
7 POUŽITÁ ZAŘÍZENÍ A OPTICKÉ KOMPONENTY	23
8 ABSORBČNÍ A EMISNÍ SPEKTRA.....	25
8.1 Vzorek	25

8.2	Popis experimentu	25
8.3	Výsledky a diskuse	25
9	DOBA ŽIVOTA FLUORESCENCE.....	27
9.1	Vzorek	27
9.2	Aparatura a nastavení detektoru a spektrografu	27
9.3	Popis experimentu	28
9.4	Výsledky a diskuse	28
10	URČENÍ INTENZITY EXCITAČNÍHO PULSU DOPADAJÍCÍHO NA VZOREK.....	31
10.1	Aparatura a detektor	31
10.2	Výsledky	32
11	URČENÍ NEJVHODNĚJŠÍ VYHODNOCOVACÍ METODY PRO ZJIŠTĚNÍ PRAHOVÉ EXCITAČNÍ ENERGIE	34
11.1	Změna spektra	34
11.2	Poměr intenzit emitovaného záření	36
11.3	Intenzita při vlnové délce maxima ASE.....	37
11.4	Integrál plochy pod emisní křivkou	38
11.5	Šířka píku v polovině jeho výšky - FWHM	39
11.6	Výsledky a diskuze.....	40
12	URČENÍ ZÁVISLOSTI PRAHOVÉ ENERGIE NA KONCENTRACI DIKETO-PYRROLO-PYRROLU	42
12.1	Vzorky	42
12.2	Aparatura a nastavení detektoru a spektrografu	42
12.3	Popis experimentu	44
12.4	Výsledky.....	44
13	ZÁVISLOST PRAHOVÉ ENERGIE NA TLOUŠTCE VRSTVY.....	46
13.1	Vzorek	46
13.2	Aparatura a nastavení detektoru a spektrografu	46
13.3	Popis experimentu	48
13.4	Výsledky.....	48
14	URČENÍ ZÁVISLOSTI INTENZITY ASE NA VLNOVÉ DÉLCE EXCITAČNÍHO PULSU.....	50
14.1	Vzorek	50
14.2	Aparatura a nastavení detektoru a spektrografu	50
14.3	Popis experimentu	51
14.4	Výsledky.....	52

ZÁVĚR.....	53
SEZAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	55

ÚVOD

Organické pevnolátkové lasery jsou již několik desítek let předmětem zájmu vědců při vývoji nových zdrojů koherentního laserového světla. Organické látky se pro tyto účely velmi dobře hodí zejména díky své nízké ceně a možnosti cíleně tyto látky syntetizovat tak, aby poskytovaly celé spektrum vlnových délek od ultrafialové až po infračervenou. Další z výhod organických látek je relativně snadná příprava laserových médií. Mezi hlavní nevýhody patří nízká fotostabilita těchto látek a u některých i relativně vysoká prahová energie.

V současné době je již na světě navrženo několik organických pevnolátkových laserů, jejichž médiiem jsou barvivem dopované tenkovrstvé polymerní matrice. Jako barvivo jsou použity například coumarin, pyrromethen, rhodamin nebo námi studované diketo-pyrrolo-pyrroly.

Diketo-pyrrolo-pyrroly jsou látky, které mají strukturu Obr. 5 2,5-dihydropyrrolo-3,6-difenyl[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion. Tyto látky byly poprvé syntetizovány již v roce 1974 a od té doby jsou používány jako barviva kvůli jejich vysoké foto a termostabilitě a vysoké čistotě a jasů barvy. Základní nesubstituovaná molekula nese označení Red 255. Barvivo Red 254, které také patří do skupiny DPP se používá například na charakteristickou červenou barvu karoserií Ferrari.

Primárním dějem, který je využíván v organických pevnolátkových laserech, je zesílená spontánní emise (ASE - Amplified Spontaneous Emission). Jedná se o jev, při kterém je klasická spontánní emise zesilována interakcí s fotony za vzniku stimulované emise, která postupuje planárním vlnovodem vytvořeným z tenkovrstvé polymerní matrice. Pro vznik ASE je důležitá prahová hodnota energie excitačního pulsu, která nám říká, jakou energii musíme vzorku dodat, aby došlo k inverzi populace a tím vzniku ASE. Přesné určení prahové energie nám pak slouží k porovnávání vhodnosti jednotlivých barviv pro použití v organických pevnolátkových laserech.

TEORETICKÁ ČÁST

1 INTERAKCE ELEKTROMAGNETICKÉHO ZÁŘENÍ S HMOTOU

Fotony interagují s látkami, protože obsahují elektrické náboje. Elektrické pole elektromagnetického záření silně působí na tyto elektrické náboje či dipóly a způsobuje jejich kmitání nebo je urychluje. Naopak kmitání elektrického náboje vysílá záření.

Každá látka má své specifické dovolené energetické hladiny, které vychází ze zákonů kvantové mechaniky. Záření interaguje s látkami prostřednictvím změn potenciální energie, které mají původ právě v silách působících na elektrické náboje. Tyto síly jsou vytvářeny časově proměnným elektrickým polem záření. Foton pak může interagovat s látkou v případě, že jeho energie je větší než energetický rozdíl dvou sousedních hladin. [1]

1.1 Elektromagnetické záření

Elektromagnetické záření popisujeme jako záření, které má takzvaný duální charakter. Tzn., že se chová současně jako vlnění i jako částice. Každá pohybující se částice má určitou vlnovou délku λ , která je dána Brogliho vztahem (1.1).

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot u}, \quad (1.1)$$

kde h je Planckova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s), m je hmotnost částice a u je její rychlost. [2]

1.1.1 Vlastnosti vlny

Elektromagnetické vlnění je vlnění příčné. Každé vlně přísluší elektrická a magnetická složka, které jsou na sebe kolmé.

Elektromagnetické záření lze popsat několika základními veličinami:

Frekvence nebo kmitočet ν , který udává počet kmitů za sekundu. Jednotkou kmitočtu je 1 Hertz [Hz], který vyjadřuje jeden kmit za sekundu.

Vlnová délka λ , je dráha, kterou opíše vlna za dobu jednoho kmitu. Jednotkou vlnové délky je m , ve spektroskopii se ale většinou využívá hodnot vlnových délek v řádech nm.

Vlnověť $\tilde{\nu}$ (1.2) vyjadřuje počet vln připadajících na jednotku délky a je odvozený od vlnové délky. Nejčastěji používanou jednotkou v optické spektroskopii je cm^{-1} .

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda. \quad (1.2)$$

Rychlost šíření světla u je vzdálenost, o kterou se posune vlna za 1 sekundu. Je dána v rovnici (1.3). Ve vakuu je rychlost elektromagnetického záření rovna c ($2,9979 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$). V ostatních prostředích je rychlost šíření nižší. Pro zjednodušení budeme uvažovat $u = c$.

Vztahy mezi těmito veličinami lze zapsat těmito vzorci. [2]

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = c \cdot \tilde{\nu} \quad (1.3)$$

1.1.2 Vlastnosti fotonu

Pro energii fotonu (1.4) Max Planck odvodil vzorec

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}, \quad (1.4)$$

kde h je konstanta proporcionality, tzv. Planckova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), který vyjadřuje vztah mezi vlnovými vlastnostmi záření a jeho energií. [2]

1.1.3 Elektromagnetické spektrum

Zahrnuje elektromagnetické záření všech vlnových délek. V každé optické metodě je využíván jen relativně malý interval vlnových délek. Jde proto o jedno z možných rozdělení spektroskopických metod.

Oblast vlnových délek viditelného spektra je poměrně malá, přibližně 400 až 800 nm. Ve směru kratších vlnových délek se postupně dostáváme do ultrafialové a poté do rentgenové oblasti. Oproti tomu ve směru rostoucích vlnových délek se dostáváme do oblasti infračervené, mikrovlnné a radiofrekvenční. [2]

1.1.4 Transmittance a absorbance

Transmittance T (1.5) je relativní část prošlého záření. Často je uváděna v procentech.

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \cdot 100 [\%], \quad (1.5)$$

kde Φ_0 je dopadající tok a Φ je prošlý tok. Je-li absorpce nulová, bude transmittance jednotková (100%).

Absorbance (1.6) je záporný dekadický logaritmus transmittance.

$$A = -\log T = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} \quad (1.6)$$

Je-li absorpce nulová, je nulová absorbance. S rostoucí absorpcí roste absorbance. [2]

1.1.5 Lambertův-Beerův zákon

Z Lambert-Beerova zákona plyne, že absorbance je přímo úměrná koncentraci absorbující látky a tloušťce absorbující vrstvy.

$$A = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l, \quad (1.7)$$

kde ϵ_λ je molární absorpční koeficient, což je konstanta stanovená pro danou látku za daných podmínek při určité vlnové délce. Jednotkou molárního absorpčního koeficientu je $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Látková koncentrace c je uváděna v $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a tloušťka absorbující vrstvy l pak v cm. Absorbance je aditivní veličinou, což znamená, že pokud absorbuje záření dvě a více složek, pak celková absorbance je součtem absorbancí jednotlivých komponent. [2]

$$A = \sum_{i=1}^n A_i = \sum_{i=1}^n \epsilon_{\lambda,i} \cdot c_i \cdot l \quad (1.8)$$

Po odlogaritmování (1.6) a dosazení (1.7) pak dostaneme výraz pro výpočet absorbovaného světelného toku

$$I = I_0 \cdot e^{-A} = I_0 \cdot e^{-\epsilon_\lambda \cdot c \cdot l} \quad (1.9)$$

1.2 Luminiscence

Luminiscenci rozumíme přebytek elektromagnetického záření, které látka vysílá nad záření rovnovážně popsané Planckovým vyzařovacím zákonem. Přitom musí platit, že toto záření má dobu dohasínání delší, než-li je perioda světelných oscilací (10^{-14} – 10^{-15} s). Z této definice pak vyplývá, že luminiscence je nerovnovážným zářením. Látce musíme dodat energii, která je pak přeměněna na světlo a nazývá se budící nebo excitační.

Dle způsobu dodání excitační energie pak rozlišujeme mnoho druhů luminiscence. Např. elektroluminiscence je buzena elektrickým polem, chemiluminiscence vzniká v důsledku exotermních reakcí, či bioluminiscence doprovázející určité biologické procesy a mnohé další. Pro tuto práci je nejvýznamnější fotoluminiscence, kdy je látce dodávána energie pomocí excitačního světla.

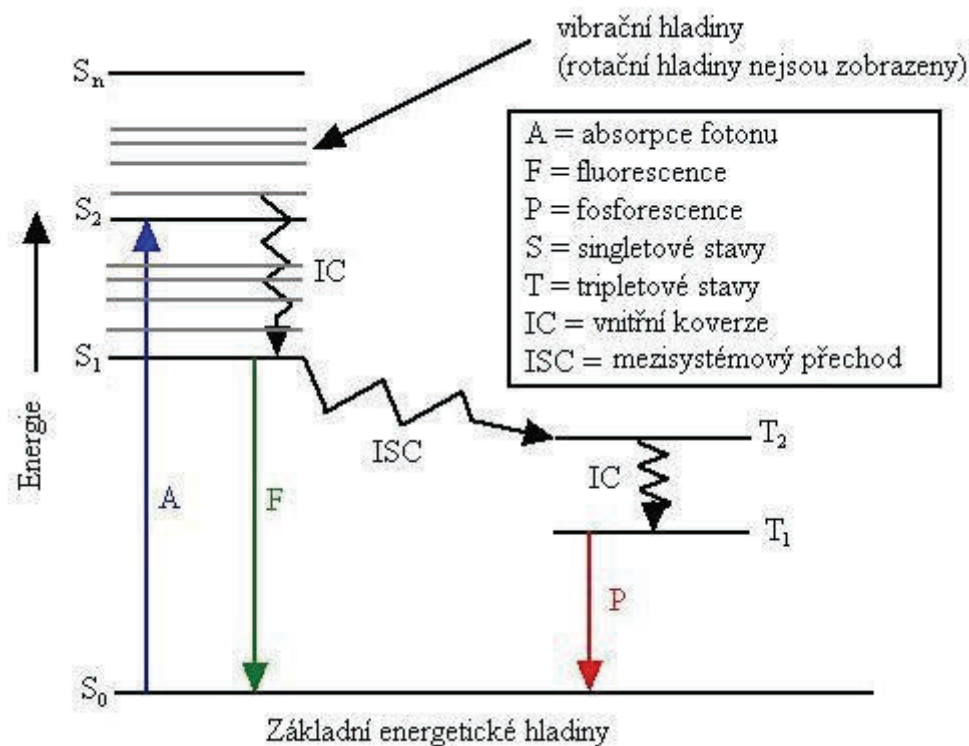
Při luminiscenci se popisují dva základní druhy záření, fluorescence a fosforescence. Jako fluorescence se označuje zářivý přechod ze stavu S_1 do stavu S_0 , jako fosforescence pak zářivý přechod z T_1 do S_0 . [3]

1.2.1 Fluorescence a fosforescence

Pro jednodušší objasnění výše uvedených pojmů může sloužit Jablonského diagram (Obr. 1), který zobrazuje elektronovou strukturu látek a znázorňuje přechody mezi jednotlivými stavy.

Základním stavem molekul je singlet S_0 , po absorpci fotonu je elektron v molekule vybuzen do vyšších energetických stavů, z nichž poté rychlými nezářivými procesy relaxuje do stavu S_1 . Z tohoto stavu pak přechází zářivým procesem zpět do základního stavu. Tento proces je spinově dovolený, a proto je poměrně rychlý (charakteristická doba života je 10^{-9} s) a označuje se jako fluorescence.

Fosforescence pak vzniká pokud dojde u excitovaného elektronu k mezisystémovému přechodu do některého z tripletových stavů. Mezi těmito stavy opět dochází k vnitřní konverzi do stavu T_1 a z něj pak zářivým procesem (fosforescencí) do stavu S_0 . Tento přechod je ale spinově zakázaný, a proto trvá dlouhou dobu (v řádu 10^{-3} s a více). [3]



Obr. 1 Jablonského diagram [4]

1.2.2 Spontánní a stimulovaná emise

Při vyzáření (emisi) světla látkou pak rozlišujeme dva základní principy – spontánní a stimulovanou emisi.

Pokud je atom ve vyšším energetickém stavu a může zářivým přechodem přeskočit do stavu nižšího, přebytečnou energii poté vyzáří v podobě fotonu. Tento foton je vyzářen s určitou intenzitou, směrem šíření a polaritou. Jedná se o spontánní emisi, protože intenzita, směr šíření, ani polarita vyzářeného fotonu není závislá na ostatních fotonech. Při spontánní emisi je termodynamická rovnováha jen nepatrně narušována.

Při interakci atomu excitovaného ve vyšším energetickém stavu s fotonem s určitou intenzitou, směrem šíření a polaritou, může tento foton vynutit emisi fotonu z atomu a jeho relaxaci do nižších stavů. Takto vyzářený foton je poté identický s fotonem, který jeho emisi vybudil. Jedná se o emisi stimulovanou. Při stimulované emisi je naopak nutno dosáhnout značné termodynamické nerovnováhy, je nutná populační inverze hladin. Většina částic musí být excitována do vyšších stavů. [1]

1.2.3 Zesílená spontánní emise (ASE)

Jde o jev, při kterém je spontánní emise zesilována stimulovanou emisí, která postupuje planárním vlnovodem vytvořeným z tenkovrstvé polymerní matrice. Pro vznik ASE je důležité vytvoření inverze populace, tzn. že musí být větší počet molekul ve vyšším excitovaném stavu než v základním. Energie, při které dojde k inverzi hladin, se nazývá prahová energie.

2 LASERY

Lasery jsou zařízení, která jsou schopna produkovat koherentní monochromatické elektromagnetické záření. Lasery dělíme podle několika hledisek. Podle laserového média je dělíme na pevnolátkové, plynné, kapalinové nebo např. tenkovrstvé. Podle funkce na kontinuální a pulsní. Slovo laser vzniklo jako zkratka pro light amplification by stimulated emission of radiation, což se dá do češtiny přeložit jako světlo zesílené stimulovanou emisí záření. [5]

Jak už vypovídá název, hlavním principem laserů je stimulovaná emise. Touto se zesiluje světlo v optickém rezonátoru. [5]

2.1 Optický zesilovač

Koherentní optický zesilovač zvětšuje amplitudu optického pole a zachovává jeho fázi. Bude-li optické pole na vstupu do zesilovače monochromatické, bude na výstupu taktéž monochromatické. Optické nebo také laserové zesilovače jsou závislé na rozdílu energetických hladin systému. Na rozdíl od elektronických zesilovačů, které využívají rezonančních obvodů nebo rezonátorů. Tento rozdíl pak působí jako přirozený rezonátor a určuje pásmo zesilovače a jeho pracovní frekvenci. [1]

Jak už bylo uvedeno, pokud světlo prochází látkou v termodynamické rovnováze, je více zeslabováno než zesilováno, protože většina atomů se nachází na základní energetické hladině a světlo je absorbováno těmito atomy. Vliv stimulované emise je zanedbatelný. Proto pokud chceme využít látky jako laserového zesilovače je nutné inverze populace. Většina atomů musí být ve vyšších energetických stavech. [1]

2.1.1 Čerpání zesilovače

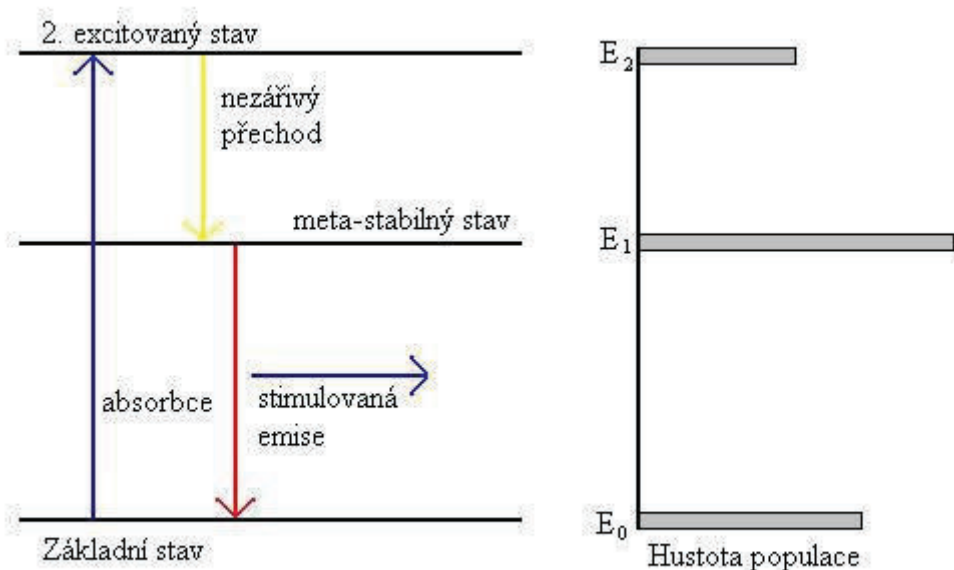
Dosažení stavu inverze populace je zabezpečeno excitačním zdrojem, který dodává energii atomům a ty přechází z nižšího stavu do vyššího energetického stavu. Do procesu čerpání se zapojují často i energetické hladiny odlišné od těch, které se podílí přímo na zesílení. Čerpání elektronů ze základní hladiny 0 na hladinu 1 lze snadno provést i excitací na hladinu 2 nebo vyšší a následným nezářivým přechodem na hladinu 1. [1]

Čerpat lze např. opticky, výbojkou nebo jiným laserem, elektricky, výbojem v plynech, elektronickým nebo iontovým svazkem atd. Taktéž chemicky, hořením, nebo např. i jaderným výbuchem u laserů pracujících v rentgenové oblasti. [1]

2.1.2 Tříhladinový optický zesilovač

V tříhladinovém systému je základní stav současně dolní hladinou laserového přechodu. Třetí hladina je v tomto systému pomocná. Elektrony jsou excitovány do hladiny 3, ale v této hladině nejsou schopny zůstat dlouho a relaxují nezářivými procesy do meta-stabilní hladiny. V této hladině už mohou elektrony zůstat dostatečně dlouho, aby mohlo dojít ke stimulované emisi. Schéma tříhladinového systému je zobrazeno na Obr. 2.

Hlavní nevýhodou tříhladinového systému je vysoké obsazení základní hladiny, která je zároveň dolní hladinou laserového přechodu. Proto nemohou tříhladinové systémy pracovat v pulsním režimu. [1,5]



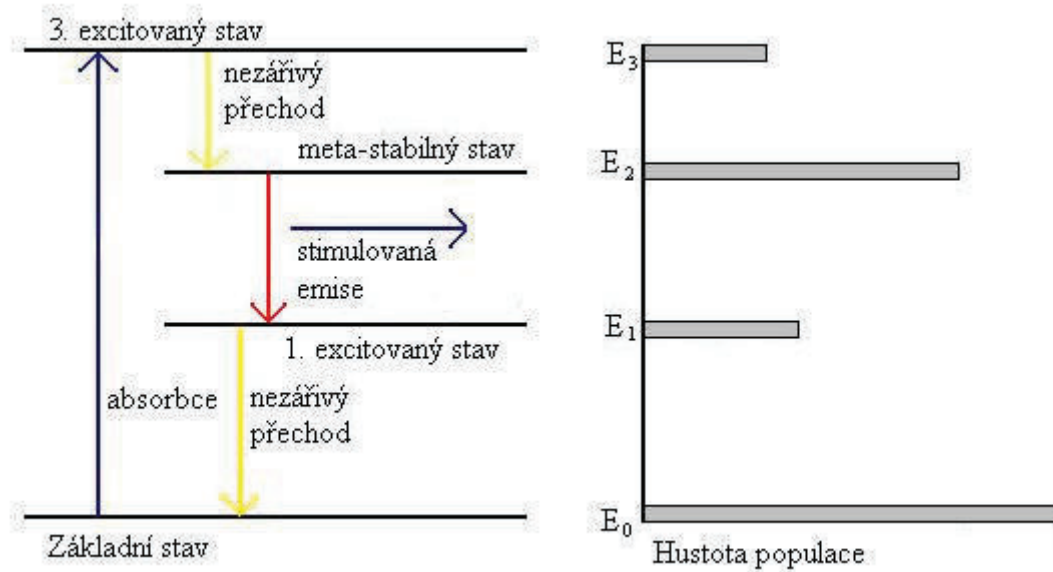
Obr. 2 Schéma tříhladinového optického zesilovače a hustota populace v jednotlivých hladinách. [5]

2.1.3 Čtyřhladinový optický zesilovač

Elektron je v tomto systému excitován do 3. energetické hladiny, v této hladině však nemůže dlouho existovat a přechází nezářivými procesy do hladiny meta-stabilní. V této hladině setrvává dostatečně dlouhou dobu, aby mohlo dojít ke stimulované emisi. Elektron poté putuje na 1. energetickou hladinu, na ní však opět nemůže zůstat dlouho a relaxuje do základního stavu, ze kterého je poté opět excitován. Schéma čtyřhladinového systému je zobrazeno na Obr. 3.

Výhodou čtyřhladinového systému je velmi nízké obsazení dolní hladiny laserového přechodu (1. excitovaný stav), které umožňuje používat čtyřhladinové lasery jako pulsní a zároveň i jako kontinuální. Další výhodou je pak vyšší efektivita tohoto typu laserových oscilátorů.

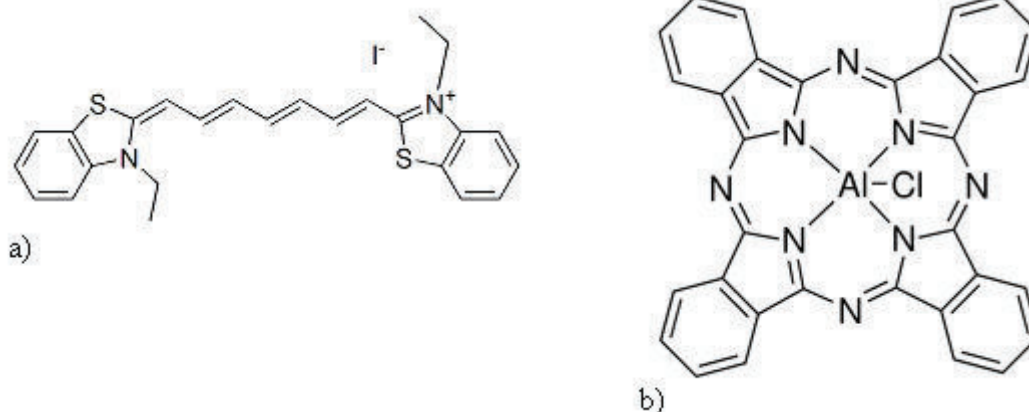
Typickým příkladem čtyřhladinového laseru je námi používaný pulsní Nd:YAG, který používáme jako excitační. [1,5]



Obr. 3 Schéma čtyřhladinového optického zesilovače a hustota populace v jednotlivých hladinách. [5]

3 ORGANICKÉ PEVNOLÁTKOVÉ LASERY (OPL)

Roztoky organických barviv jako možné zdroje laserového paprsku byly popsány již v roce 1996, kdy Sokorin a Lankard popsali stimulovanou emisi na jodid 3,3-diethylthiatricarbocyaninu (Obr. 4 a)) a hlinito-chloro phalocianin (Obr. 4 b)) rozpuštěných v ethanolu. [7]



Obr. 4 a) jodid 3,3-diethylthiartiarbocyaninu, b) hlinito-chloro phalocianin [8]

Organická barviva mají široký rozsah emitovaných vlnových délek a výběrem vhodných komponent lze získat lasery pokrývající rozsah vlnových délek od ultrafialové až po infračervenou. Nicméně pohyb barevných molekul v roztocích rozpouštědel přináší řadu problémů s udržením a řízením takovýchto systémů. Proto dochází již od počátku k snahám vytvořit pevnolátkový organický laser. V roce 1984 Avnir a kol. prezentují článek o Rhodaminem 6G dopované vrstvě silika gelu. [9]

V současné době jsou intenzivně zkoumány možnosti tenkovrstvých pevnolátkových laserů. Kdy je jako matrice použit vhodný polymer dopovaný organickým barvivem nebo samostatný vhodný polymer. Takto lze velmi jednoduše připravit laserové média s požadovanými vlastnostmi.

Jako současně zkoumané můžeme uvést např. ethanolom modifikovaný polymethylmetakrilát (PMMA) dopovaný Coumarinem 490, který emituje ASE při vlnové délce 478 nm [10], 3-(1,1-dicyanoethenyl)-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole (DCNP) emitující ASE při vlnové délce 594 nm a 629 nm, kterým je opět dopována matrice PMMA [11], 5,5'-dichloro-11-diphenylamino-3,3'-diethyl-10,12-ethylenethiatricarbocyanine perchlorate (IR-140) emitující v blízké infračervené oblasti při vlnové délce 960 nm, matrici opět tvoří PMMA [12]. Dále pak pyrromethene 567 taktéž zavedený do PMMA matrice, emitující při 575 nm [13], 5,6-dichloro-2[8-(p-dimethylaminophenyl)-2,4-neopentylene-1,3,5,7-octatetraenyl]-3-ethylbenzothiazolium perchlorate (LDS950) emitující při 970 nm, který je dopován do matrice fluoridovaného polyamidu [14], nebo N,N-di-1-hexylheptyl-perylene-3,4:9,10-tetracarboxyl diimid (PDI-C6) dopovaný do polystyrenové (PS) matrice, který emituje ASE při vlnové délce 580 nm [15].

V Tab. 1 vidíme jednotlivé materiály používané jako média pro OPL, polymer, který byl použit jako matrice, excitační vlnovou délku, vlnovou délku ASE a prahovou energii. Nejnížší prahovou energii vykazuje Pyrromethen 567 $6,3 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ [13]. Většina zkoumaných látek má prahovou energii kolem 10 až $20 \text{ mJ}/\text{cm}^2$.

Tab. 1 V současnosti používaná barviva pro OPL, polymer, který byl použit jako matrice, excitační vlnovou délku, vlnovou délku ASE a prahovou energii. [10-15,17]

barvivo	matrice	excitační vlnová délka [nm]	vlnová délka ASE [nm]	prahová energie [$\mu\text{J}/\text{cm}^2$]
Coumarin 460	PMMA	355	478	---
DCNP	PMMA	355	629,7	13000
		355	593,8	17000
		532	629,7	10000
RI-140	PMMA	355	960	---
Pyrromethen 567	PMMA	532	575	6,3
LDS950	fluoridovaný polyamidu	770	970	220
PDI-C6	PS	532	580	22000
DPP	PMMA	355	575	550

3.1 Tenkovrstvé pevnolátkové systémy

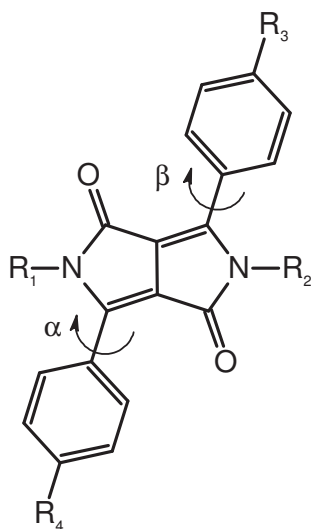
Umístění barviva do pevnolátkového systému má celou řadu výhod. Nejen, že nedochází k migraci barviva volně objemem systému, ale každá molekula je obklopena matricí a nedochází tak k deaktivaci excitovaných molekul vlivem kolize s jinou molekulou barviva. Stejně je omezena i pohyblivost případných produktů fotodegradace barviva, které by se jinak mohly podílet na dalších degradačních procesech. [9]

Ovšem při přípravě navrhování vhodných kombinací matrice a barviv je nutné dodržet celou řadu podmínek. První podmínkou je, aby index lomu polymerní vrstvy byl větší než okolního materiálu, aby došlo k totálnímu odrazu na rozhraní okolního materiálu a polymeru. Pokud je index lomu polymerní vrstvy menší, dochází ke ztrátám světla na rozhraní, a tím k snížení výnosu ASE ve vrstvě.

Dalším problémem je kompatibilita a případné interakce barviva s polymerem. Při přípravě se většinou používá rotační nanášení, a proto je nutné vhodně zvolit rozpouštědlo. Polymer je nutno volit tak, aby co nejméně absorboval jak excitační, tak emitované záření. Při absorpci excitačního záření by mohlo docházet k degradaci polymeru a vzniku degradačních produktů, které by mohly dále interagovat s molekulami barviva.

4 DIKETO-PYRROLO-PYRROLY (DPP)

Základní strukturou diketo-pyrrolo-pyrrolů je 2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion, na který je v polohách 3 a 6 navázán fenyl. Celou strukturu vidíme na Obr. 5. DPP byly poprvé syntetizovány v roce 1974 v malých množstvích jako vedlejší produkt. V roce 1986 bylo pak toto barvivo uvedeno na trh. V současné době můžeme na trhu najít několik barviv s DPP strukturou. Základní strukturu DPP můžeme najít pod označením Red 255. [16]



Obr. 5 Obecná struktura diketo pyrrolo pyrrolů. R_{1-4} jsou označena místa, kde lze molekulu substituovat. [17]

Barviva DPP se vyznačují vysokým jasnem a čistotou barvy, vysokou foto- a termostabilitou a vysokým molárním absorpčním koeficientem. Jednou z hlavních nevýhod nesubstituované molekuly DPP je její nízká rozpustnost, která je dána vodíkovými vazbami, které vznikají mezi vodíkem vázaným na dusíku jedné molekuly a kyslíkem druhé molekuly. Přínosem těchto vodíkových vazeb je právě ona vysoká termostabilita.

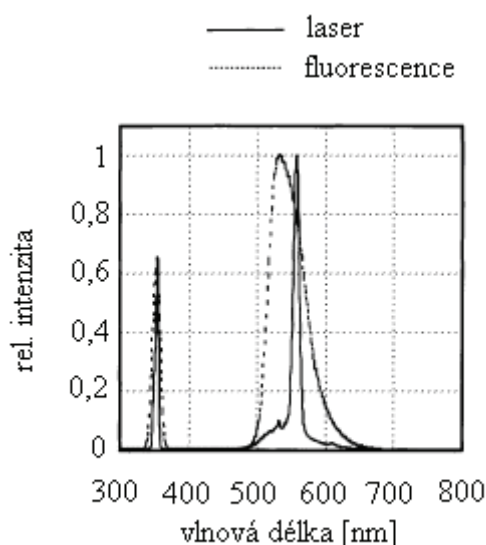
4.1 Modifikace DPP

Základním důvodem pro modifikaci DPP derivátů je zvýšení jejich rozpustnosti. Díky tomu pak lze tyto barviva začlenit do různých matric, např. polymerních, a využít při přípravě materiálu z těchto matric metody jako rotační nanášení nebo in-jetový tisk. Jak již bylo uvedeno špatná rozpustnost DPP je dána zejména mezimolekulovými vodíkovými vazbami. Tyto lze eliminovat po záměně vodíku účastnícího se těchto vazeb za jinou skupinu, nejčastěji alkyl. Nevýhodou je pak částečné snížení termostability. [18]

Dalším důvodem substituování je změna absorpčních a emisních maxim molekuly, ať už k větším vlnovým délkám (batochromní posun) nebo ke kratším vlnovým délkám (hypochromní posun). Tyto posuny vznikají navázáním vhodných polárních substituentů na fenylový zbytek. [19,20,21]

4.2 DPP v organických pevnolátkových laserech

DPP materiály jsou pro svoji vysokou fotostabilitu, vysoký molární absorpční koeficient a vysoký kvantový výtěžek fluorescence principiálně velmi vhodné jako média pro tento typ laserů. Několik derivátů DPP již proto bylo studováno jako potenciální laserové media. Jako matrice byla zvolena PMMA. U všech takto zkoumaných materiálů bylo dosaženo laserových oscilací a zúžení emisního spektra vlivem ASE na hodnotu kolem 10 nm, jak vidíme na Obr. 6. [17,22]



Obr. 6 Zobrazení fluorescenčního spektra derivátu DPP (přerušovaná křivka) a spektra s převyšujícím vlivem ASE (plná čára). Pík při vlnové délce 355 nm zobrazuje excitační laser. [17]

Prahová energie pro zkoumaný derivát DPP byla určena na $0,55 \text{ mJ/cm}^2$. Největším problémem byla u zkoumaných médií nízká fotostabilita. Kdy již po několika pulsech byla intenzita emise snížena na 50% a zhruba po 1 000 pulsech na méně než 10%, stejné snížení bylo naměřeno i pro Rhodamin B, který byl měřen pro porovnání ve stejné matrici. Tento problém silně limituje další využití těchto materiálů pro lasery.

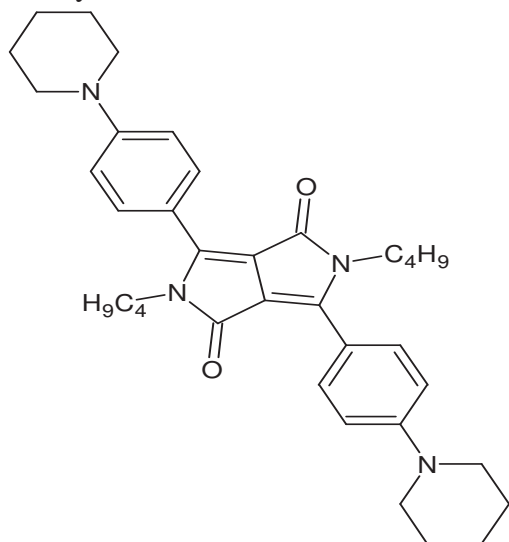
V námi připravovaných médiích byl jako matrice použit polystyren (PS) a pravděpodobně díky němu v našich vzorcích nedochází k fotodegradaci barviva.

PRAKTICKÁ ČÁST

5 ZKOUMANÉ MATERIÁLY

Ve všech experimentech byl jako matrice použit polystyren o průměrné délce řetězce 20 000 jednotek monomeru, který byl dopován DPP 29 (Obr. 7). Tento materiál byl vybrán záměrně, protože byl již na pracovišti studován a poskytoval nejlepší výsledky ASE. Proto se nejlépe hodí k optimalizaci měření prahové energie.

Polystyrenová vrstva slouží jako planární vlnovod, který přirozeně, vlivem odrazů ve vrstvě vede, emitované světlo. V excitované oblasti, která má tvar úzké linky (viz. Obr. 9), při určité hodnotě energie excitačního pulsu, prahové energii, dojde k inverzi populace a vzniku stimulované emise. V ideálním případě vede vlnovod veškeré emitované světlo excitovanou oblastí k jejímu konci, který je umístěn na hraně vrstvy, z toho místa je poté detekční částí aparatury sbíráno emitované světlo.



Obr. 7 Molekula diketo-pyrrol-pyrrolu DPP 29.

6 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Všechny vzorky byly připraveny rotačním nanášením z připravených roztoků. U jednotlivých vzorků lze měnit koncentraci DPP a polystyrenu. Jako rozpouštědlo byl u všech připravených roztoků používán chloroform. Před samotným nanášením byly roztoky protřepávány na třepačce po dobu přibližně 24 hodin. Poté bylo zkontrolováno rozpuštění jednotlivých složek a v případě nerozpuštění všech složek byly vzorky ještě filtrovány.

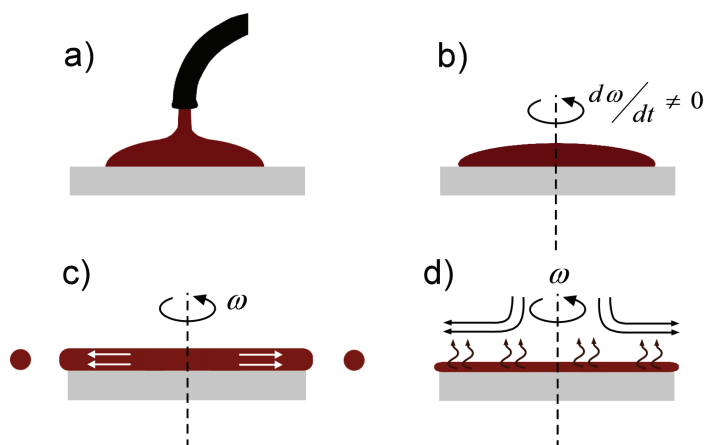
Podložní skla byla o velikosti přibližně 10 mm x 10 mm.

6.1 Čištění podložních skel

Podložní skla byla čištěna podle návodu v laboratoři. Skla byla nejprve jemně omyta prsty v roztoku tenzidu Star 50P a vložena do stojanu. Stojan byl vložen do kádinky s deionizovanou vodou a tenzidem, množství tenzidu bylo cca na pokrytí dna kádinky. Kádinka byla poté umístěna do UV lázně a čištěna 30 min. Skla byla dále opláchnuta deionizovanou vodou a 30 min máčena v milliQ vodě. Po vyměnění vody byla skla opět 30 min čištěna v UV lázni. Poté byla skla opláchnuta acetonem, zbavena veškeré vody a 15 min čištěna v UV lázni v acetonu. Posledním krokem bylo pak 10 min v UV lázni v chloroformu.

6.2 Rotační nanášení

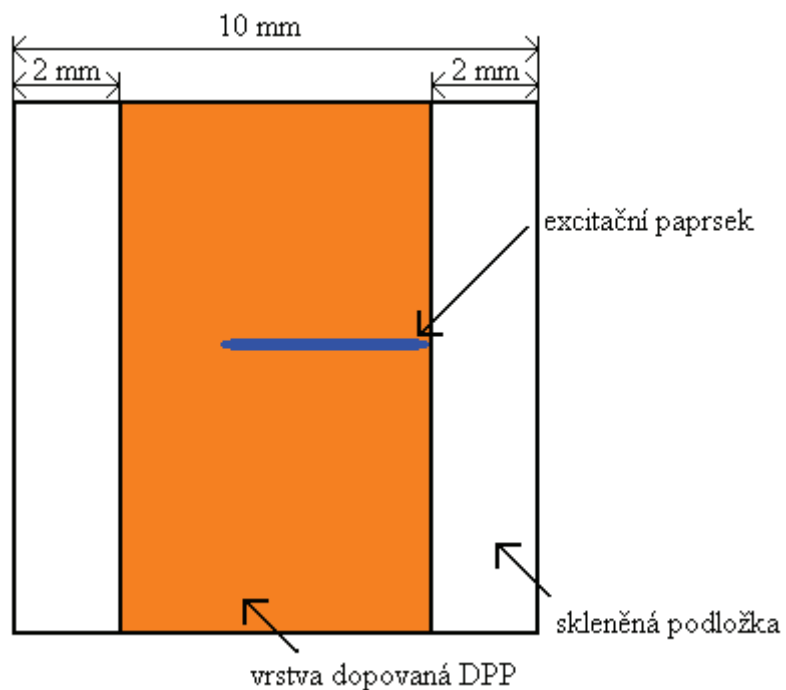
Rotační nanášení se používá pro přípravu tenkých vrstev z roztoků. Očištěné podložní sklo se položí na přístroj a pomocí vakua se k němu přichytí. Na sklo je poté nanášeno přibližně 50 μ l připraveného roztoku, tak aby sklo bylo celé pokryto vrstvou roztoku. Poté se zařízení nechá rotovat při předem nastavených otáčkách. Přebytečná kapalina je odstříknuta vlivem odstředivé síly a na povrchu podložky zůstane po odpaření rozpouštědla jen požadovaná tenká vrstva. Schématické znázornění vidíme na Obr. 8.



Obr. 8 Schéma jednotlivých částí rotačního nanášení, a) nanášení, b) roztočení skla, c) odstříknutí přebytečné kapaliny a d) odpaření rozpouštědla z vrstvy. [6]

6.3 Finální úprava vzorků

Zadní část a hrany vzorku byly očištěny vatovou tyčinkou s chloroformem. Dále byly skalpelem odstraněny asi 1 až 2 mm připravené vrstvy na okrajích dvou protilehlých stran vzorku, abychom získali ostrou hranu vrstvy.



Obr. 9 Vzorek po odstranění okrajových vrstev. Modře je zobrazen excitační paprsek.

7 POUŽITÁ ZAŘÍZENÍ A OPTICKÉ KOMPONENTY

Základním optickou komponentou excitační větve jsou zrcadla, ve schématech označována M1 až M3. Další důležitou komponentou je optická uzávěrka Z1, která v případě potřeby zamezuje excitačnímu pulsu v cestě na vzorek. Štěrbina S1 a cylindrická čočka C1 pak upravují tvar a velikost excitačního paprsku. Štěrbina je používána na nastavení délky excitované oblasti a čočka pro změnu tvaru paprsku z kruhového na oválný a jeho fokusaci. Umístěním vzorku v určité vzdálenosti od čočky lze nastavit šířku excitačního pulsu. Pro naše měření je vzorek umístěn v ohnisku čočky. Tvar excitačního paprsku je zobrazen na Obr. 9.

Další velmi důležitou komponentou excitační větve jsou děliče paprsků BS1 a BS2. Jde o optické zařízení, které z jednoho vstupujícího paprsku vytváří dva nebo více paprsků. Nejčastěji je používáno polopropustné zrcátko nebo optický hranol. V našem případě jsou používána polopropustná zrcátka, která dělí paprsek na dva. První dělič (BS1) dělí paprsek zhruba v poměru 90 % v přímém směru a 10 % v kolmém směru. Paprsek z přímého směru pokračuje dále na vzorek a kolmý paprsek je odváděn na měřič energie. Druhý dělič (BS2) dělí paprsek zhruba v poměru 60 % v přímém směru a 40 % v kolmém směru. Kolmý paprsek je odváděn dále na vzorek. Tento dělič je do dráhy vkládán místo zrcátka při potřebě snížit energii excitačního paprsku. Pro měření energie je používán detektor od společnosti Coherent typ J25LP-MB, který je připojen k detekčnímu přístroji od stejného výrobce typ Field Max II.

Ve sběrné větvi jsou základními komponentami speciální nesymetrická parabolická zrcadla M4 a M5, která sbírají světlo emitované vzorkem a vedou ho do monitorovacího monochromátoru. Tento poté rozdělí svazek původně polychromatického záření pomocí difrakční mřížky na velké množství monochromatických svazků, které následně putují na detektor. Při měření je používán spektrograf od společnosti Andor typ Shamrok, u kterého můžeme nastavovat tři různé mřížky, které se liší v počtu vrypů na 1 mm mřížky.

Detektor je opět od společnosti Andor typ iStar, který patří mezi ICCD detektory. U detektoru je nutné nastavit celou řadu parametrů. Některé jsou nastaveny pro všechna měření stejně, jiné se pro jednotlivá měření mění. Prvním parametrem je zesílení, neboli gain. Jde o nastavení zesílení vstupního signálu na mikrokanálovém zesilovači, toto zesílení se provádí zvýšením napětí. Nastavuje se v rozmezí 0 až 256. Tyto hodnoty jsou pouze relativní a nevypovídají nic o přesném nastavení napětí. Dalším parametrem je měřicí okno, gate width, které udává, jak dlouho bude detektor snímat signál. Délka měřicího okna se nastavuje tak, aby detektor zachytil celý sledovaný děj. Dále pak posunutí, delay, což je posun začátku měřicího okna od spouštěcího signálu, který jde do detektoru z laseru. Při měření v měnícím se čase nastavujeme krok, step, který nám udává postupný posun měřicího okna po určitém kroku od času předchozího měření. Posledním parametrem je počet akumulací. V případě slabého signálu, který by se mohl při jednom měření téměř ztratit v šumu, dojde vlivem akumulací k vystoupení signálu proti šumu. Dalším efektem při více akumulacích je pak vyhlazení spektra a případné eliminování chyby, která by mohla vzniknout například nestabilitou excitačního laseru.

Pro emitování excitačního paprsku je používán pulsní Nd:YAG laser od společnosti Ekspla typ PL2153A, který emituje laserový paprsek o vlnové délce 1 064 nm. Generátor vyšších harmonických funkcí je také od společnosti Ekspla typ H400, použitím vhodných optických komponent emituje laserové paprsky o vlnových délkách 532 nm (první harmonická funkce),

355 (druhá harmonická funkce) a 266 (třetí harmonická funkce). Při použití optického parametrického generátoru od stejného výrobce, typ PG 401, lze z druhé harmonické funkce (355 nm) získat laserový paprsek o téměř libovolné vlnové délce od 210 nm po 2300 nm.

8 ABSORBČNÍ A EMISNÍ SPEKTRA

Znalost absorpčních a emisních spekter je základním parametrem charakterizující zkoumané látky.

8.1 Vzorek

Experiment byl prováděn na vzorku připraveném z roztoku o koncentraci DPP 4 mg/ml a koncentraci PS 158 mg/ml. Ve vrstvě byl podíl DPP přibližně 2,5 %. Vzorek byl připraven při 1 500 otáčkách/min.

8.2 Popis experimentu

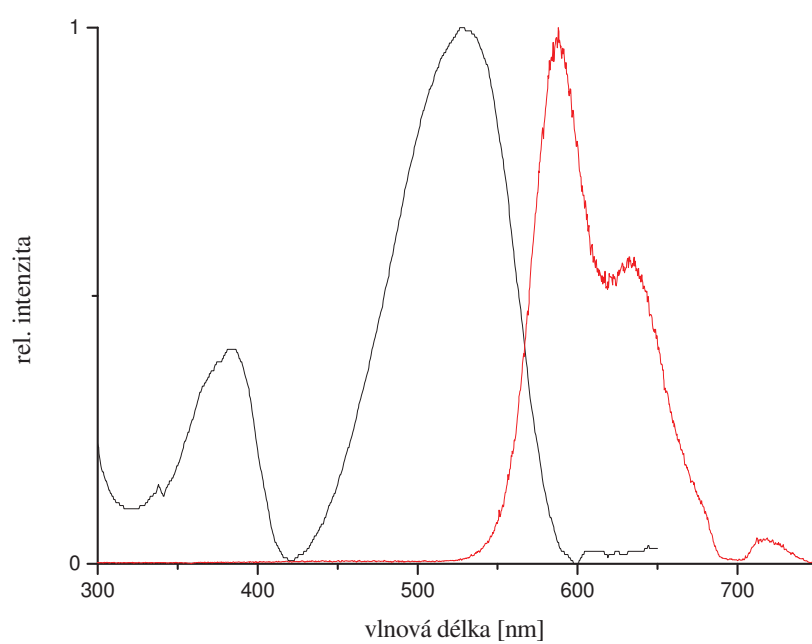
Absorpční spektrum bylo změřeno na UV-Vis spektrofotometru Varian Carry 50. Emisní spektrum bylo změřeno na laserové aparatuře při excitační vlnové délce 355 nm.

8.3 Výsledky a diskuse

Obr. 10 zobrazuje změřené absorpční a emisní spektrum tenké vrstvy PS dopované DPP 29. Absorpční spektrum má maximum při 520 nm.

Stokesův posun je přibližně 70 nm. Pro vznik zesílené spontánní emise je tento posun velmi důležitý. Pokud by se spektra překrývala více, nedošlo by ke vzniku ASE vlivem reabsorpce emitovaného záření zpět vzorkem.

Emisní spektrum má dvě maxima. První, intenzivnější, při vlnové délce přibližně 590 nm, které odpovídá přechodu z nulté vibrační hladiny excitovaného stavu S_1 na nultou vibrační hladinu základního stavu S_0 . A druhé, méně intenzivní, s vlnovou délkou 635 nm, které odpovídá přechodu z nulté vibrační hladiny excitovaného stavu S_1 na první vibrační hladinu základního stavu S_0 . Zesílené spontánní emise se pak bude účastnit druhý přechod, protože první je v oblasti vlnových délek, při které ještě částečně dochází k reabsorpci.



Obr. 10 Absorpční spektrum DPP 29 v tenké vrstvě (černá křivka). Emisní spektrum DPP 29 při excitační vlnové délce 355 nm (červená křivka).

9 DOBA ŽIVOTA FLUORESCENCE

Měření časového průběhu a doby života fluorescence je důležité pro správné nastavení měřicího okna v dalších experimentech. Pokud bychom nastavili měřicí okno příliš krátké, nezaznamenali bychom celý průběh fluorescence. Pokud bychom naopak měřicí okno nastavili příliš dlouhé, budeme zbytečně měřit dlouho po té, co sledovaný jev dohasnul. Měření by tak mohlo být zkresleno měřením parazitního světla, které do aparatury vstupuje.

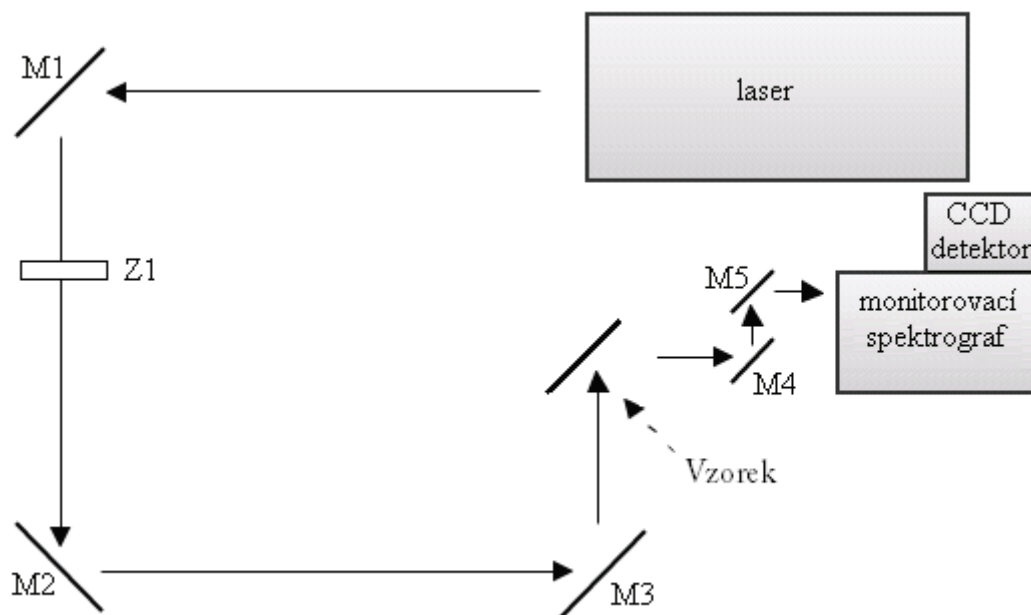
9.1 Vzorek

Koncentrace DPP v roztoku byla 4 mg/ml a koncentrace PS 158 mg/ml. V připravené vrstvě byl podíl DPP přibližně 2,5 %. Vzorek byl připraven při 1 500 otáčkách/min.

9.2 Aparatura a nastavení detektoru a spektrografu

Fluorescence byla měřena na aparatuře s Nd:YAG laserem. Aparatura je schematicky znázorněna na Obr. 11. Zrcadla M1 až M3 byla používána pro cestu excitačního laseru, nesymetrická parabolická zrcadla M4 a M5 byla používána pro sběr emitovaného záření do detektoru. Vzorek je pootočen o 45° od osy kolmé k excitačnímu pulsu, jelikož je zapotřebí snímat pouze emisní spektra bez případného vlivu ASE.

Nastavení monitorovacího spektrografu a detektoru vidíme v Tab. 2. Popis jednotlivých nastavení je popsán v kapitole 7.



Obr. 11 Aparatura pro měření doby života fluorescence.

Tab. 2 *Nastavení CCD detektoru a monitorovacího spektrografu*

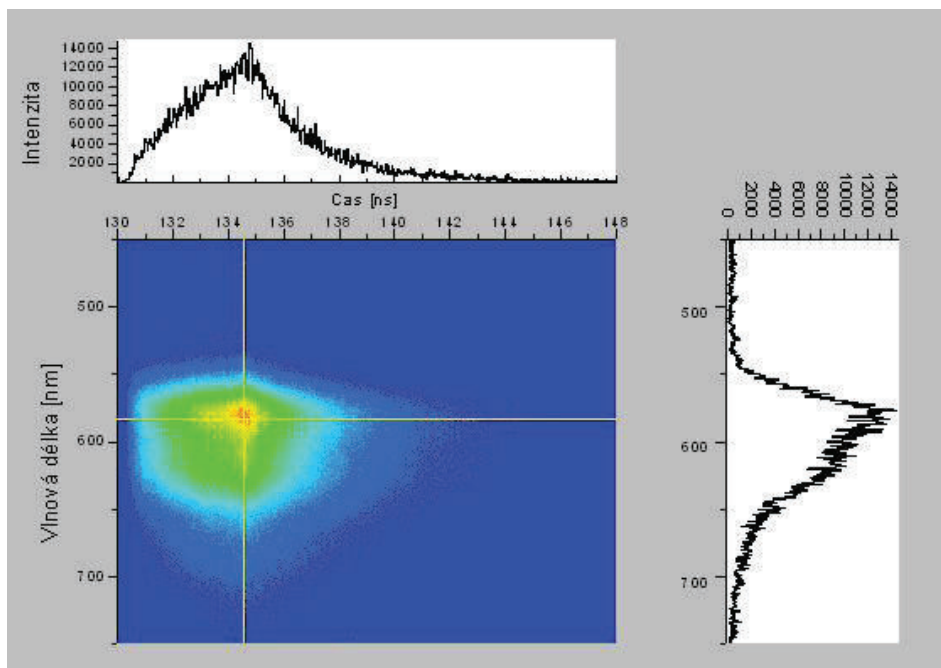
zesílení	150	
měřicí okno	1	ns
posunutí	130	ns
krok	30	ps
počet akumulací	10	
mřížka	1	
počet vrypů	150	l/mm
blaze	500	
střed	580,54	nm
šterbina	1000	
filtr	3	
	450	nm

9.3 Popis experimentu

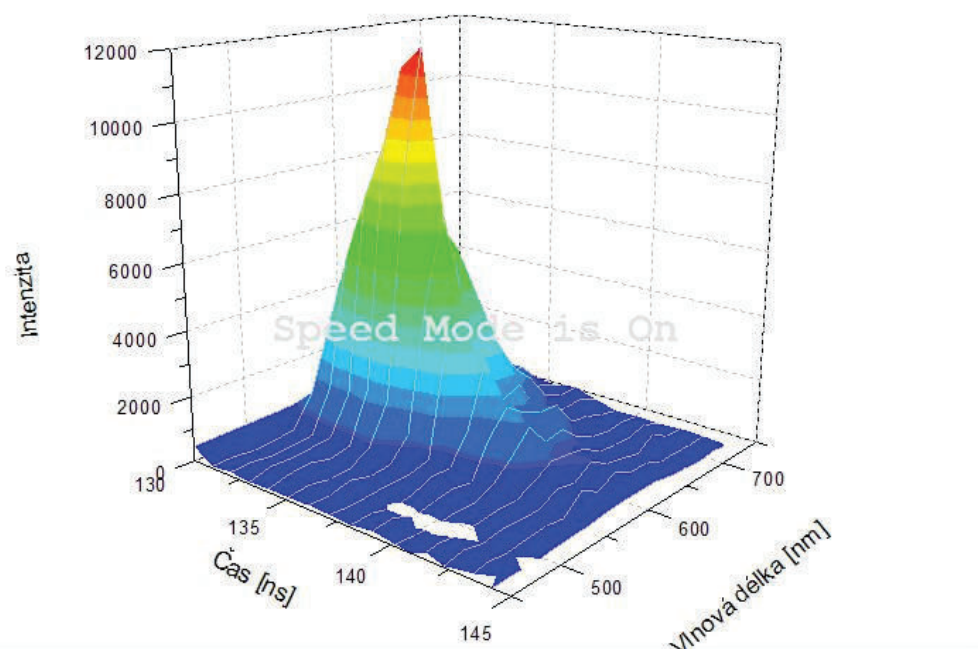
Vzorek byl osvětlen excitačním laserovým pulsem a byla měřena intenzita fluorescence v rozsahu vlnových délek od 450 nm do 750 nm. Jednotlivá měření byla prováděna v časovém intervalu 130 až 148 ns po spouštěcím pulsu laseru s krokem 30 ps.

9.4 Výsledky a diskuse

Z časového průběhu integrálu intenzity (Obr. 14) byla určena doba života fluorescence ($2,02 \pm 0,03$) ns. Pro další měření je proto nutné nastavit délku měřícího okna minimálně 5x delší než tento zjištěný čas. Černobílé grafy na Obr. 12 zobrazují časový průběh fluorescence při 583 nm, což je přibližně vlnová délka maxima fluorescence (na barevném grafu označena jako vodorovná žlutá přímka) a v čase 134,6 ns, což je přibližně čas, při kterém byla fluorescence maximální (na barevném grafu označena jako svislá žlutá přímka). Na barevném grafu vidíme časový průběh fluorescence. Intenzita fluorescence je zobrazena na barevné škále, kdy modrá je nejnižší a červená nejvyšší intenzita. Na Obr. 13 vidíme 3D graf zobrazující časový průběh fluorescence při excitační vlnové délce 355 nm.

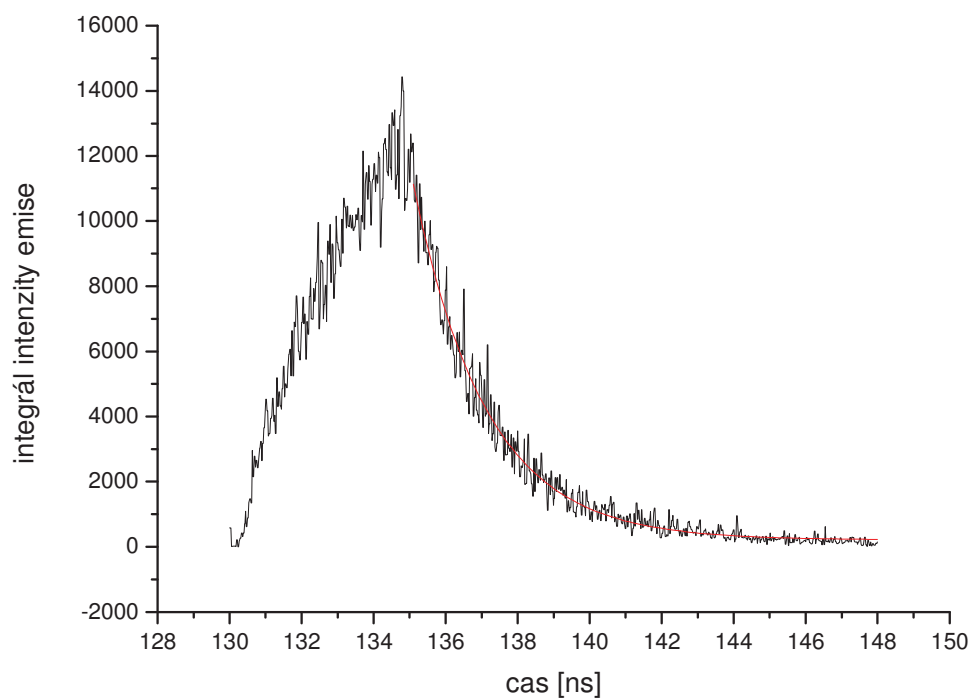


Obr. 12 Grafy zobrazující časový průběh maxima fluorescence při vlnové délce 583 nm závislosti na čase (vodorovná žlutá přímka na barevném grafu) a fluorescenční spektrum v čase 134,6 ns (svislá žlutá přímka na barevném grafu). Na barevném grafu je pak znázorněn časový průběh fluorescence, intenzita fluorescence je znázorněna barevně od modré pro minimální intenzity až po červenou pro maximální.



Obr. 13 3D graf závislosti fluorescenčního spektra v čase.

Získaná data integrálu intenzity fluorescence v závislosti na čase byla poté proložena exponenciální křivkou, ze které byla vypočtena hodnota doby života fluorescence DPP 29 v tenké vrstvě ($2,02 \pm 0,03$) ns.



Obr. 14 Závislost integrálu pod křivkou intenzity na čase (černá křivka). Červeně je zobrazena exponenciální funkce prokládající křivku. Vypočtená doba života ($2,02 \pm 0,03$) ns.

10 URČENÍ INTENZITY EXCITAČNÍHO PULSU DOPADAJÍCÍHO NA VZOREK

Jedním z klíčových parametrů materiálů pro konstrukci laserů je prahová excitační energie, při které dochází k zesílené spontánní emisi. Proto je nutné přesné určení intenzity excitačního pulsu dopadajícího na vzorek. Tento problém je nutné vyřešit hned ze tří důvodů. Prvním je porovnání jednotlivých měření mezi sebou, druhým je pak možnost tuto intenzitu upravovat a třetím určování intenzity kontinuálně s měřením ASE.

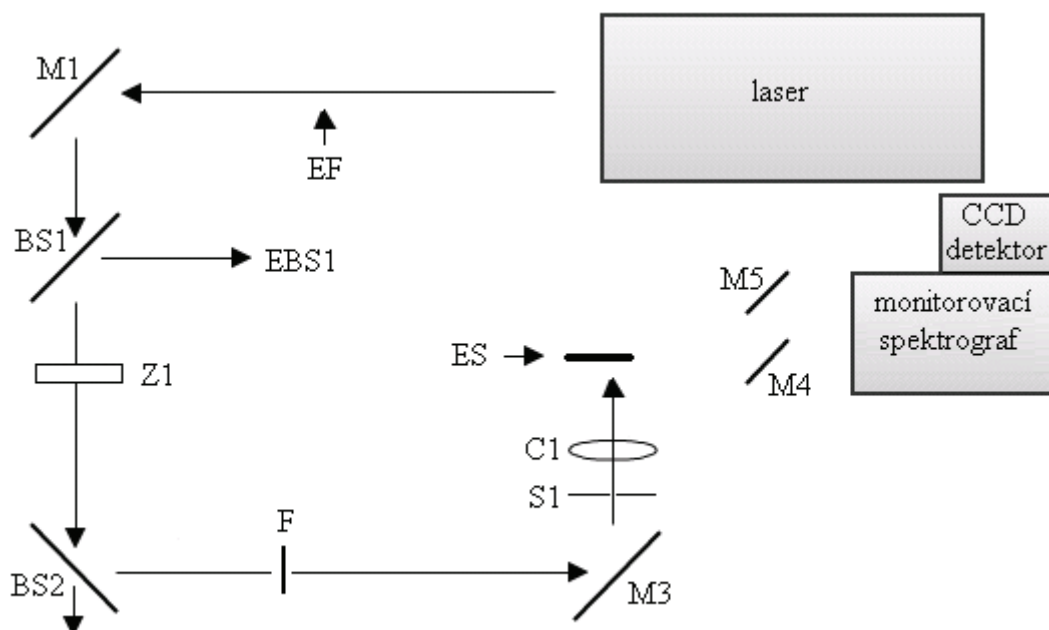
Základním důvodem pro určování intenzity excitačního pulsu je možnost porovnávání jednotlivých měření a tím pádem i různých vzorků a materiálů mezi sebou. Excitační laser, který používáme, nelze nastavit pro každé měření stejně.

Druhým důvodem je pak nutnost řízeně upravovat intenzitu excitačního laseru v závislosti na různých vzorcích. Vzorky mohou emitovat při různých excitačních intenzitách a pokud by vzorek emitoval ASE při vyšších nebo nižších intenzitách nebylo by možné stanovit hodnotu prahové energie pro tento vzorek. Tento problém lze odstranit dvěma základními principy. Změnou nastavení laseru, což je ovšem velmi problematické, nebo změnou komponent v měřicí aparatuře. V našem případě byla používána druhá metoda, kdy jsme do cesty excitačnímu paprsku v případě moc vysoké energie vkládali šedé filtry. V případě nízké energie, pak bylo do dráhy místo děličů paprsků (BS2) vloženo zrcátko. Intenzitu laseru lze měnit v rozmezí 1 až 99 jednotek. Měřič energie, který je při měření používán nedetekuje energie pod 20 jednotek laseru. Proto je v obou případech intenzita excitačního pulsu nastavena tak, aby začátek ASE byl zhruba mezi 30 až 35 jednotek laseru. Pokud by ASE začínala dříve měli bychom málo bodů na začátku křivky, kdy se projevuje pouze fluorescence. Pokud by naopak ASE začínala příliš pozdě, měli bychom málo bodů v oblasti, kde převládá vliv ASE.

10.1 Aparatura a detektor

Aparatura je schematicky znázorněna na Obr. 15. Excitační paprsek je opět veden zrcátky M1 a M3 (mirror). Do dráhy je navíc vloženo dělič paprsků BS1 (beam splitter) pro možnost měření energie kontinuálně s měřením ASE při dalších měřeních, a místo zrcátka M2 je, kvůli potřebě snížit excitační energii, vloženo další dělič paprsků BS2.

Dále jsou zobrazena místa EF (energy at filter) , EBS1 (energy at beam splitter) a ES (energy at sample), na kterých měříme energii. Kvůli nemožnosti měřit přímo intenzitu dopadající na vzorek při použití filtrů, pouhým vyměněním detektoru za vzorek, intenzita je příliš nízká, měříme intenzitu zeslabení na optické dráze mezi místem EBS1 a ES samostatně, bez použití filtrů. Zeslabení energie na použitých filtrech bylo měřeno s filtry v místě EF. Pro měření byl použit detektor od společnosti Coherent typ J25LP-MB, který byl připojen k detekčnímu přístroji od stejného výrobce typ Field Max II. Minimální hodnota intenzity, kterou lze měřit byla okolo 20 μJ .



Obr. 15 Aparatura pro měření energie. *EF, EBS1 a ES jsou místa, kde byla měřena energie.*

10.2 Výsledky

V Tab. 3 jsou zobrazeny naměřené hodnoty energie excitačního pulsu měřeného v místě EBS1 a na vzorku ES. Ve třetím sloupci vidíme transmitanci optické dráhy bez použití filtrů. Transmitance byla určena podle vzorce ((10.1).

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{ES}{EBS1} \quad (10.1)$$

Tab. 3 Hodnoty zeslabení energie optickou dráhou a transmitance dráhy.

EBS1 [uJ]	ES [uJ]	transmitance
65,5	22,4	0,34
98,7	32,9	0,33
121,9	39,9	0,33
144,5	47,4	0,33
159,4	50,8	0,32
Průměr		0,33

V Tab. 4 jsou zobrazeny zjištěné hodnoty energie pulsu před a po průchodu jednotlivými filtry a jejich kombinacemi.

Tab. 4 *Hodnoty transmitance pro jednotlivé filtry a jejich kombinace.*

číslo filtru	transmitance
0,3	0,504
0,5	0,355
1	0,129
1+ 0,3	0,065
1+ 0,5	0,046
1+ 0,5+ 0,3	0,023

Výsledné zeslabení je vypočteno jako součet transmitance optické dráhy a použitého filtru. Tato hodnota je pak používána při všech dalších měřeních pro přepočet naměřené energie excitačního pulsu na hodnotu skutečně dopadající na vzorek.

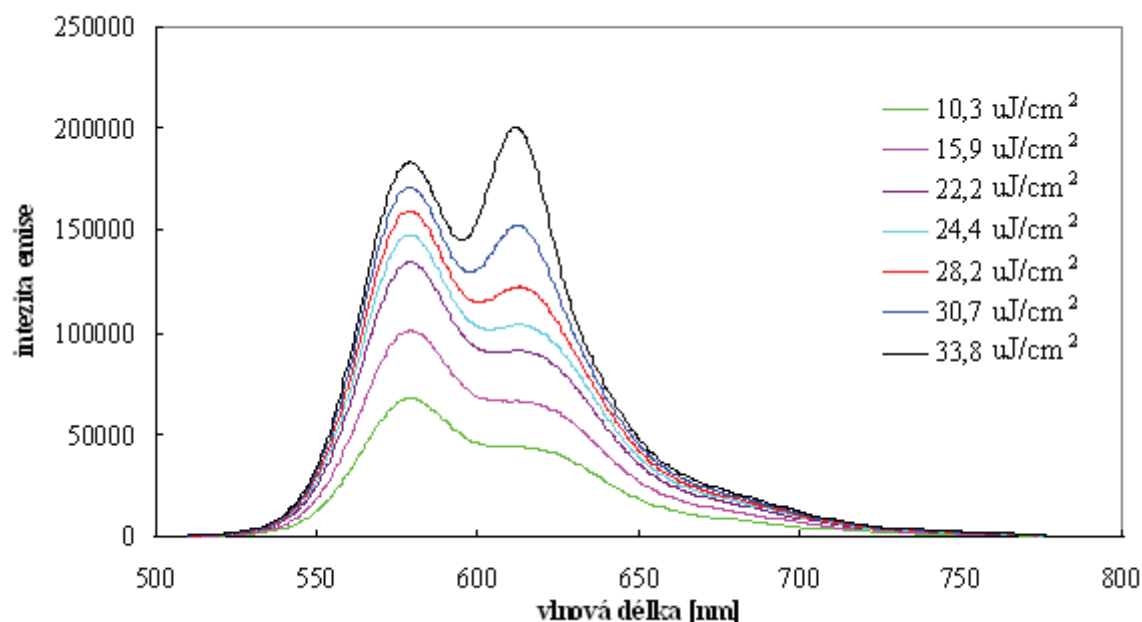
11 URČENÍ NEJVHODNĚJŠÍ VYHODNOCOVACÍ METODY PRO ZJIŠTĚNÍ PRAHOVÉ EXCITAČNÍ ENERGIE

Správné vyhodnocení získaných dat je jednou ze základních problematik u každého měření. Proto byla naměřená data závislosti prahové energie na rychlosti otáček vyhodnocena několika způsoby a z nich pak byla určena nejvhodnější metoda. Při určování byla důležitá jednak přesnost stanovení měřené veličiny, jednak rychlost vyhodnocování.

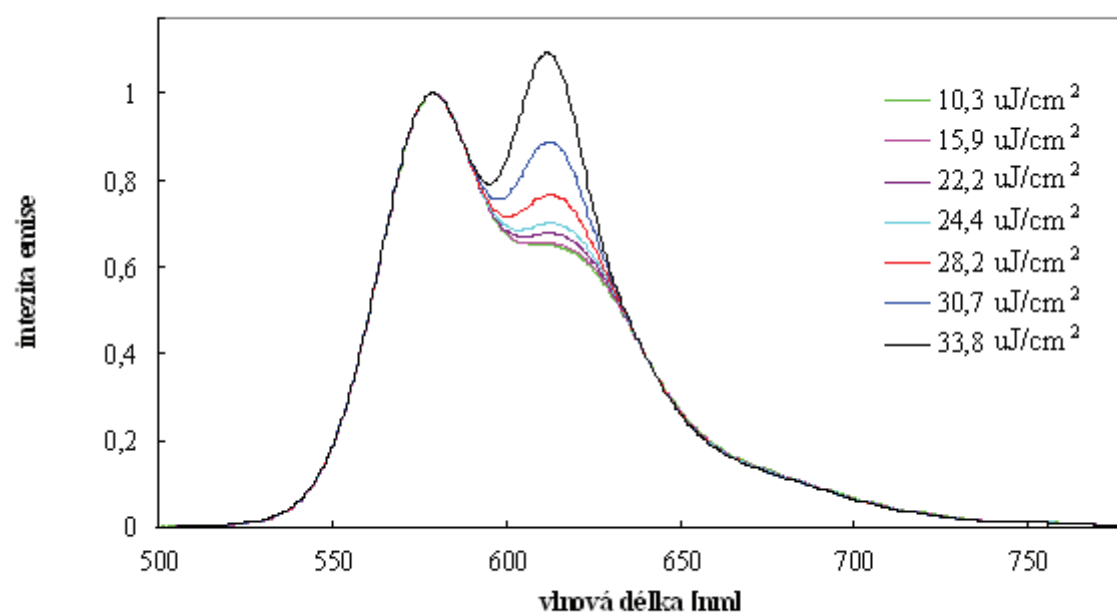
11.1 Změna spektra

Prvním způsobem jak zjistit prahovou energii bylo vyhodnocení změny tvaru emisního spektra způsobené vznikem ASE. Vlivem zesílení emise v určité vlnové délce se tato stává dominantní a ve spektru značně převyšuje intenzitu při jiných vlnových délkách.

Na Obr. 16 jsou zobrazena emisní spektra při různých plošných hustotách energie excitačního pulsu. Pro lepší přehlednost byly grafy znormovány, jak vidíme na Obr. 17. Spektra při prvních třech energetických hustotách jsou téměř identická. Při energetické hustotě $28,2 \text{ uJ/cm}^2$ se ve spektru začíná pomalu projevovat vliv ASE zvyšováním hodnoty relativní intenzity při vlnové délce zhruba 610 nm . Při vyšších intenzitách pak tento vliv zvětšuje, až převáží ve spektru vliv ASE. Stejným způsobem byly následně vyhodnoceny všechny ostatní vzorky. Tato vyhodnocovací metoda je sice poměrně přesná, ze spekter vidíme okamžitě vznik ASE, ale vyhodnocení měření je pak časově velmi náročné a tedy nevhodné pro optimalizaci vzorků, nastavení aparatury a metody.



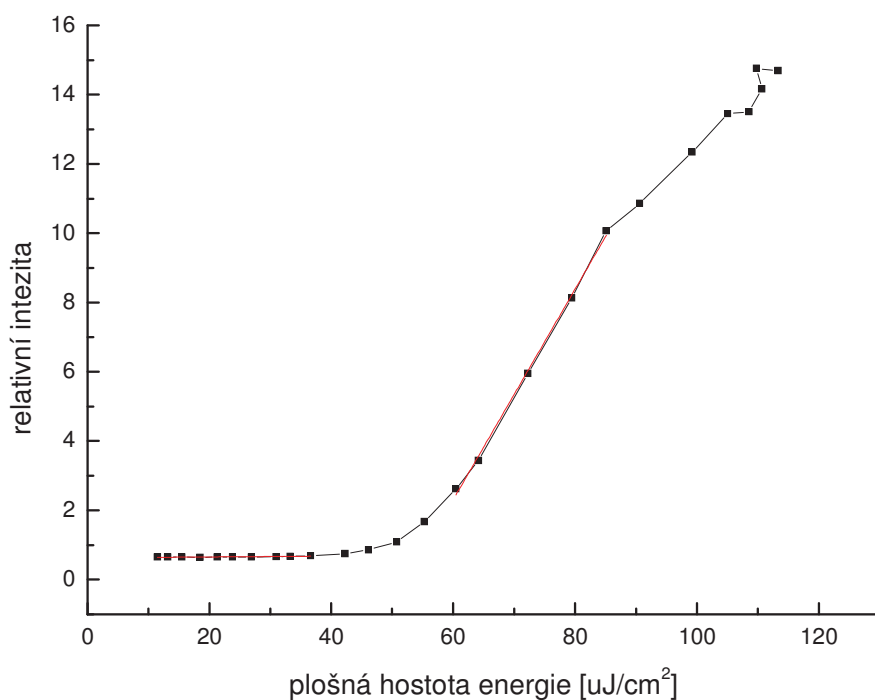
Obr. 16 Emisní spektra vrstvy PS dopované DPP 29, vytvořené při 2000 ot/min, při různých plošných hustotách energie excitačního pulsu.



Obr. 17 Normovaná emisní spektra při různých plošných hustotách energie excitačního pulsu.

11.2 Poměr intenzit emitovaného záření

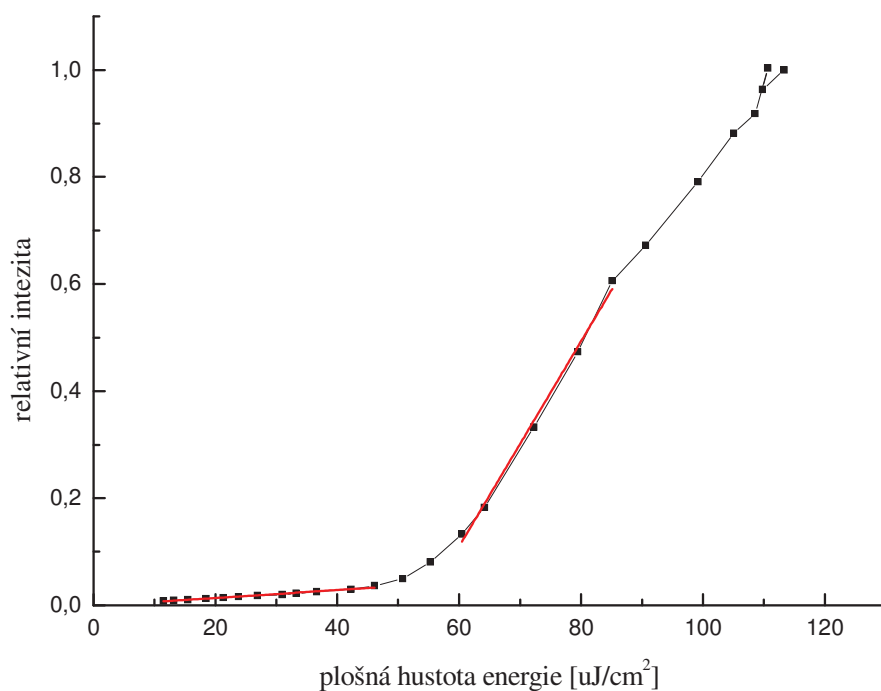
Další metodou bylo určení poměru mezi intenzitou maxima emisního spektra bez vlivu ASE, pro DPP 29 jde zhruba o vlnovou délku 575 nm, a intenzitou maxima emisního spektra s vlivem ASE, přibližně 610 nm. Tento poměr byl vynesena v závislosti na plošné hustotě energie excitačního pulsu. Přímkou byl poté proložen začátek křivky (mírně stoupající část) a střed křivky (prudce stoupající část), z jejich průsečíku byla získána hodnota prahové energie.



Obr. 18 Poměr intenzit emise při 575 a 610 nm v závislosti na plošné hustotě energie excitačního pulsu.

11.3 Intenzita při vlnové délce maxima ASE

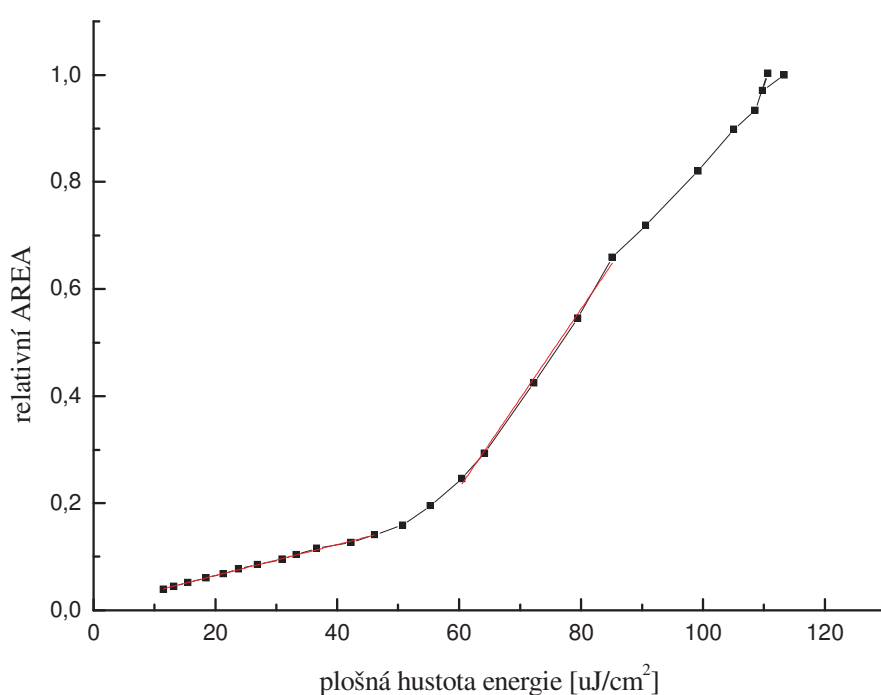
Další vyhodnocovací metodou bylo zjištění intenzity emise při vlnové délce maxima ASE. Pro DPP 29 jde přibližně o vlnovou délku 610 nm. Tyto hodnoty byly vyneseny v závislosti na plošné hustotě energie excitačního pulsu. Přímkou byl poté proložen začátek křivky (mírně stoupající část) a střed křivky (prudce stoupající část), z jejichž průsečíku byla získána hodnota prahové energie.



Obr. 19 Relativní intenzita emise vzorku měřená při vlnové délce 610 nm (v oblasti ASE) v závislosti na plošné hustotě energie excitačního pulsu.

11.4 Integrál plochy pod emisní křivkou

Další metodou je pak výpočet integrálu plochy pod křivkou emisního spektra. Tyto hodnoty byly vyneseny do grafu v závislosti na plošné hustotě energie excitačního pulsu. Poté byl proložen přímkou začátek křivky (mírně stoupající část) a střed křivky (prudce stoupající část), z jejich průsečíku byla získána hodnota prahové energie.



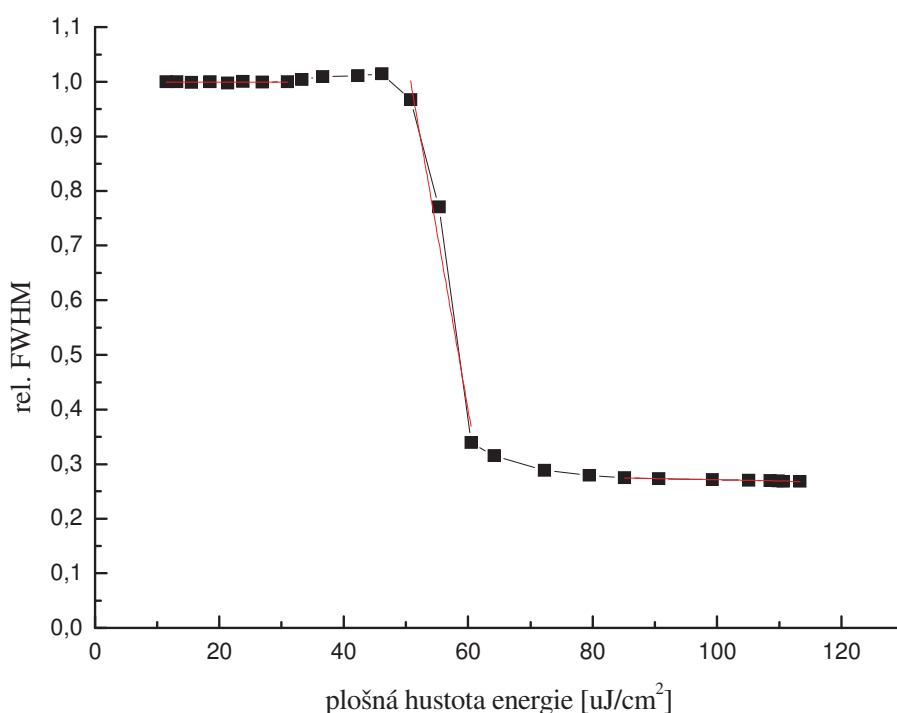
Obr. 20 Relativní intenzita integrálu pod křivkou emisního spektra v závislosti na plošné hustotě energie excitačního pulsu.

11.5 Šířka píku v polovině jeho výšky - FWHM

Poslední metodou bylo určení prahové energie z hodnot šířky píku v polovině jeho výšky, dále jen FWHM (full width at half of maximum). Tyto hodnoty byly vyneseny do grafu v závislosti na plošné hustotě energie excitačního pulsu. Přímkou byl proložen konec křivky, kde je stabilní snížení hodnoty FWHM. Jako prahová byla určena energie průsečíku této přímky s přímkou z části, kde dochází k zužování pološířky emise, jak je vidět na Obr. 21.

Tento způsob vyhodnocení je ve většině případů uváděn v literatuře. Hodnota, která je takto získána, ale není hodnota prahové energie, ale energie kdy je již stabilní laserový paprsek emitovaný vzorkem. Proto je tato hodnota v případě, kdy se ASE účastní jiná než nejintenzivnější vibrační hladina emisního spektra, vždy vyšší než reálné hodnoty prahové energie.

Obdobou k metodám určujícím počátek ASE by potom bylo proložení přímkou počáteční část závislosti a určení průsečíku s přímkou z části kdy dochází k zúžení pološířky emise (pokles FWHM). Toto vyhodnocení bylo označeno jako FWHM 2.



Obr. 21 Relativní hodnota FWHM v závislosti na plošné hustotě energie excitačního pulsu.

11.6 Výsledky a diskuze

Pro určení hodnoty prahové energie byla jako nejpřesnější stanovena metoda změny tvaru spektra. Pokud je spektrum normováno na intenzitu při vlnové délce v maximu spontánní emise, (pro DPP 29 asi 575 nm), je ve spektru začátek vlivu ASE (vytvoření inverze populace ve vzorku a z toho plynoucí možnost stimulované emise) vidět okamžitě. Bez vlivu ASE jsou spektra po normování téměř totožná a překrývají se. Po vzniku ASE se spektra deformují, zvyšuje se intenzita emise ve vlnových délkách ASE. Tato hodnota byla pro účely srovnávání jednotlivých metod proto určena jako 100 %. Přímé použití vyhodnocování pomocí změny tvaru spekter ale nebylo pro svou značnou časovou náročnost používáno.

V Tab. 5 jsou pak zobrazeny hodnoty prahové energie určené jednotlivými metodami procentuálně k hodnotě určené ze změny spekter. Dále pak jsou vypočteny průměrné hodnoty pro každou metodu. Všechny metody poskytovaly výsledky vyšší než při stanovení z tvaru spekter.

Z Tab. 5 plyne, že výsledky s největší odchylkou poskytovala podle předpokladu metoda FWHM. Výsledky stanovené touto metodou jsou v průměru o $(71 \pm 21) \%$ vyšší.

Metoda poměru intenzit poskytovala hodnotu vyšší průměrně o $(25 \pm 20) \%$. Tato metoda však také není příliš vhodná. Maximum emisních spekter se pro různé vzorky může mírně měnit.

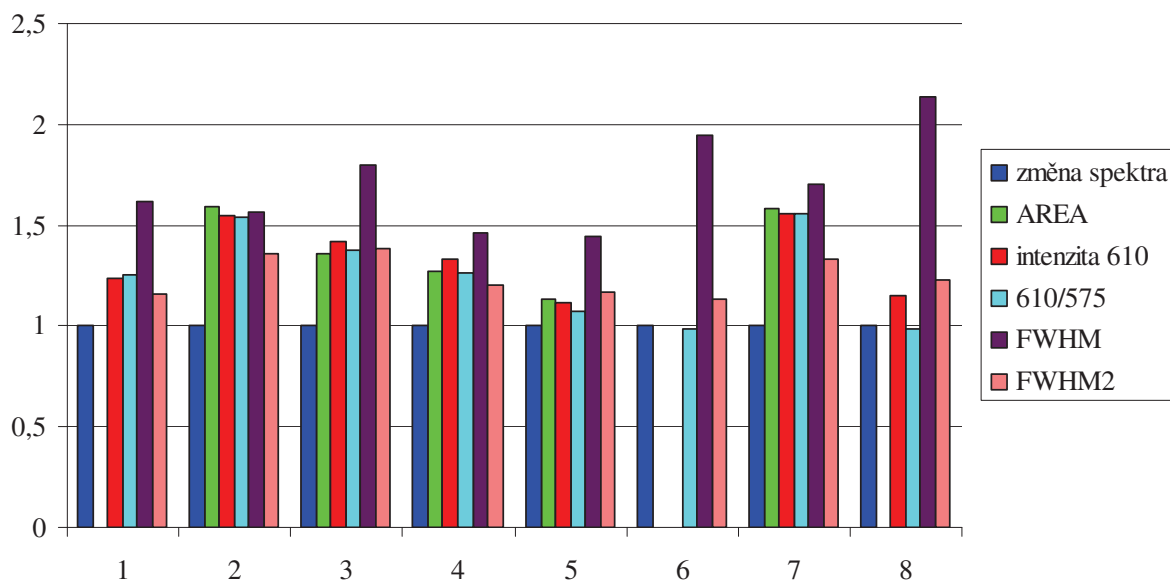
Tab. 5 Procentuální hodnoty prahové energie určené různými metodami.

	Změna spektra	Plocha pod křivkou	Intenzita při vlnové délce maxima ASE	Poměr intenzit emitovaného záření	FWHM	FWHM 2
1	100,0		124,0	125,2	162,1	116,2
2	100,0	159,2	154,7	153,7	156,9	135,6
3	100,0	136,1	141,6	137,6	179,8	138,6
4	100,0	127,1	133,4	126,3	146,2	120,1
5	100,0	113,6	111,2	107,4	144,8	116,8
6	100,0			99,0	194,2	113,2
7	100,0	157,9	155,6	155,3	170,7	132,9
8	100,0		115,3	98,5	213,9	123,1
Průměr:	100,0	138,8	133,7	125,4	171,1	124,6

Další dvě metody, tedy intenzita při vlnové délce maxima ASE a plocha pod křivkou emisního spektra, poskytovaly výsledky téměř srovnatelné a i jejich rychlost je téměř stejná a mnohem vyšší než u prvních dvou metod. Hodnoty vypočtené z křivek intenzity při maximu ASE byly o $(34 \pm 16) \%$ vyšší a hodnoty z křivky integrálu emisního spektra byly vyšší o $(39 \pm 16) \%$. U obou metod však v některých měřeních nešlo získat hodnotu prahové energie. Pravděpodobně proto, že nárůst intenzity vlivem ASE nebyl dostatečně velký a

naopak vliv spontánní emise byl značný. Grafické průběhy obou metod v závislosti na plošné hustotě energie excitačního pulsu nevykazovaly prudký nárůst hodnoty vlivem ASE, ale byly spíše přímkou. Proto byly obě metody označeny jako nevhodné pro další použití.

Jako nejpřesnější byla určena metoda FWHM 2, zvýšení prahové energie proti metodě porovnání spekter je $(25 \pm 9) \%$. Navíc je tato metoda poměrně rychlá. Proto byla určena jako ideální pro rychlé srovnání jednotlivých měření mezi sebou, při měřeních, ve kterých optimalizujeme vzorky. Pro zjištění nejmenší dosažitelné prahové energie byla na závěr použita metoda srovnání spekter.



Obr. 22 Grafické znázornění prahové energie vyhodnocené různými metodami. Jako hodnota 1 byla pro každé měření zvolena hodnota vypočtená ze změny tvaru spekter.

12 URČENÍ ZÁVISLOSTI PRAHOVÉ ENERGIE NA KONCENTRACI DIKETO-PYRROLO-PYRROLU

Stanovení vhodné koncentrace DPP 29 ve vrstvě je důležité pro další optimalizaci určení prahové energie daného materiálu. Pokud ve vrstvě bude koncentrace DPP 29 příliš nízká, bude nízká i pravděpodobnost, že emitovaný foton bude na své dráze interagovat s excitovanou molekulou za vzniku ASE. Proto bude hodnota prahové energie ASE vyšší.

Při příliš vysoké koncentraci se bude ve vzorku významně projevovat reabsorpce emitovaných fotonů neexcitovanými molekulami DPP 29 a zjištěná hodnota prahové energie bude opět vyšší.

12.1 Vzorky

Byla připravena série sedmi roztoků o koncentracích 0,5 mg/ml, 1 mg/ml, 2 mg/ml, 4 mg/ml, 8 mg/ml, 12 mg/ml a 16 mg/ml DPP 29. Koncentrace PS jsou zobrazeny v Tab. 6. Roztoky byly 24 hodin protřepávány na třepačce.

Vzorek č. 4 byl připraven s předotáčkami 1000 ot/min. Tato vrstva se však již od počátku jevila defektní, proto byly všechny další vzorky připraveny bez předotáček. Rychlost rotačního nanášení byla nastavena na 2000 otáček/min. V Tab. 6 jsou zobrazena čísla vzorků, koncentrace DPP 29 a PS v roztocích, ze kterých byly jednotlivé vzorky připraveny, a hmotnostní procenta DPP ve vrstvě.

Vzorky byly poté finálně očištěny ze spodní strany a upraveny podle návodu popsaného v kapitola 6.1.

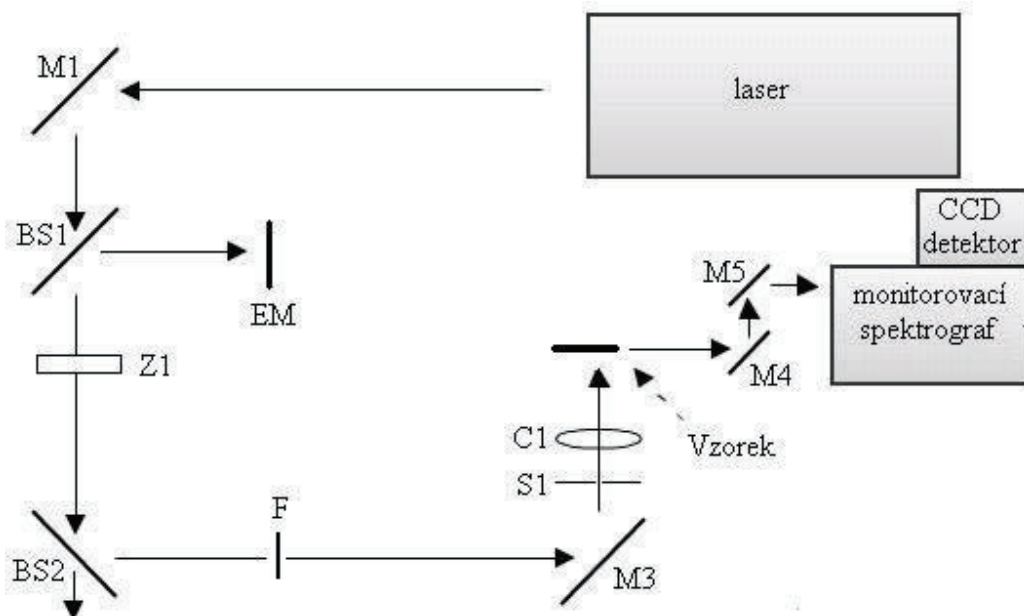
Tab. 6 Čísla vzorků, koncentrace DPP a PS v roztocích a hmotnostní procenta DPP 29 jednotlivých vrstvách.

číslo vzorku	koncentrace DPP 29 v roztoku [mg/ml]	koncentrace PS v roztoku [mg/ml]	hmotnostní procenta DPP 29 ve vrstvě [%]
2	0,5	122,8	0,4
3	1	164,3	0,6
4	2	168,7	1,2
5	4	166,7	2,3
6	8	169,0	4,5
7	12	161,7	6,9
8	16	164,0	8,9

12.2 Aparatura a nastavení detektoru a spektrografu

Aparatura pro měření prahové energie je schematicky znázorněna na Obr. 23. Excitační dráha je složená ze zrcátek M1 a M3 a dvou děličů paprsku, BS1 a BS2, jejichž účel je popsán v kap.6.1. Štěrbina S1 je do této části vložena z důvodu úpravy délky excitačního

paprsku na požadované 4 mm. Cylindrická čočka C1 pak fokusuje excitační puls do ohniska a tím i upravuje jeho šířku na přibližně 0,3 mm. Vzorek je vložen pod úhlem 90° vůči excitačnímu puls. Zrcadla M4 a M5 jsou používána pro sběr emitovaného záření na detektor. Nastavení monitorovacího spektrografu a detektoru vidíme v Tab. 7. Nastavení byla stejná pro všechna měření.



Obr. 23 Aparatura pro měření hodnoty prahové energie.

Tab. 7 Nastavení CCD detektoru a monitorovacího spektrografu

zesílení	0	
měřicí okno	30	ns
posunutí	140	ns
krok	0	ps
počet akumulací	100	
šterbina	1000	μm
mřížka	1	
počet vrypů	150	l/mm
blaze	500	
střed	580,54	nm
filtr	3	
	450	nm

12.3 Popis experimentu

Vzorky byly excitovány laserem o vlnové délce 355 nm a bylo měřeno záření emitované vzorkem. Každý vzorek byl proměřen při vzrůstající energii excitačního pulsu. Všechna měření byla provedena se 100 akumulacemi, aby byly odstraněny případné nestability laseru.

Pro jednotlivé vzorky byly do optické dráhy vkládány šedé filtry pro úpravu intenzity excitačního pulsu. Čísla filtrů pro jednotlivé vzorky jsou zobrazeny v Tab. 8.

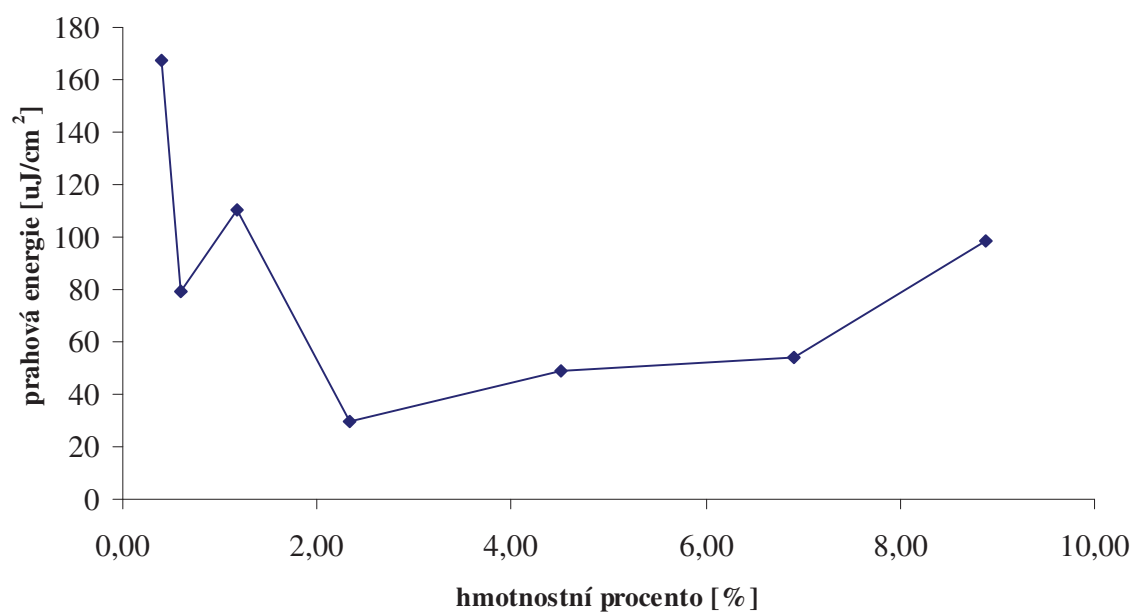
Tab. 8 Čísla filtrů použitých u jednotlivé vzorky

čísla vzorku	číslo filtru
2	1
3	1; 0,3
4	1
5	1; 0,3; 0,5
6	1; 0,5
7	1; 0,5
8	1; 0,3

12.4 Výsledky

Obr. 24 zobrazuje hodnoty prahové energie při měnícím se hmotnostním procentu DPP 29 ve vzorku. Se vzrůstajícím hmotnostním procentem DPP ve vrstvě postupně hodnota prahové energie klesá, kromě vzorku č. 4 (hmotnostní procento 1,17 %), který měl ve vrstvě defekty pravděpodobně způsobené předotáčkami při depozici vrstvy. Nejnižší prahová energie $29,5 \text{ uJ/cm}^{-2}$ byla zjištěna pro hmotnostní procento 2,3 % hm. Při vyšších hodnotách pak prahová energie znovu vzrůstá, což může být způsobeno potřebou vyšší energie pro dosažení inverze populace.

Pro další měření bylo jako ideální hmotnostní procento DPP 29 ve vrstvě určeno 2,3 %.



Obr. 24 Hodnoty prahové energie v závislosti na hmotnostním procentu DPP 29 ve vzorku.

13 ZÁVISLOST PRAHOVÉ ENERGIE NA TLOUŠTCE VRSTVY

Pro další optimalizaci metody stanovení prahové energie bylo nutné proměřit případnou závislost na tloušťce vrstvy. Pokud by byla vrstva příliš tenká nemusely by se projevovat její vlastnosti jako vlnovodu. Silnější vrstva by se neměla ve většině případů nijak negativně projevovat. Pouze při vysokých koncentracích DPP ve silné vrstvě by mohlo dojít k absorbování veškerého excitačního světla na přední části vrstvy a zadní část vrstvy by tak mohl absorbovat emitované záření a tím zvyšovat hodnotu prahové energie.

Tloušťka vrstvy by se měla měnit v závislosti na změně rychlosti otáček rotačního nanášení. Při nízké rychlosti by vrstvy měly být silnější, při vyšších rychlostech by se měla tloušťka vrstvy snižovat.

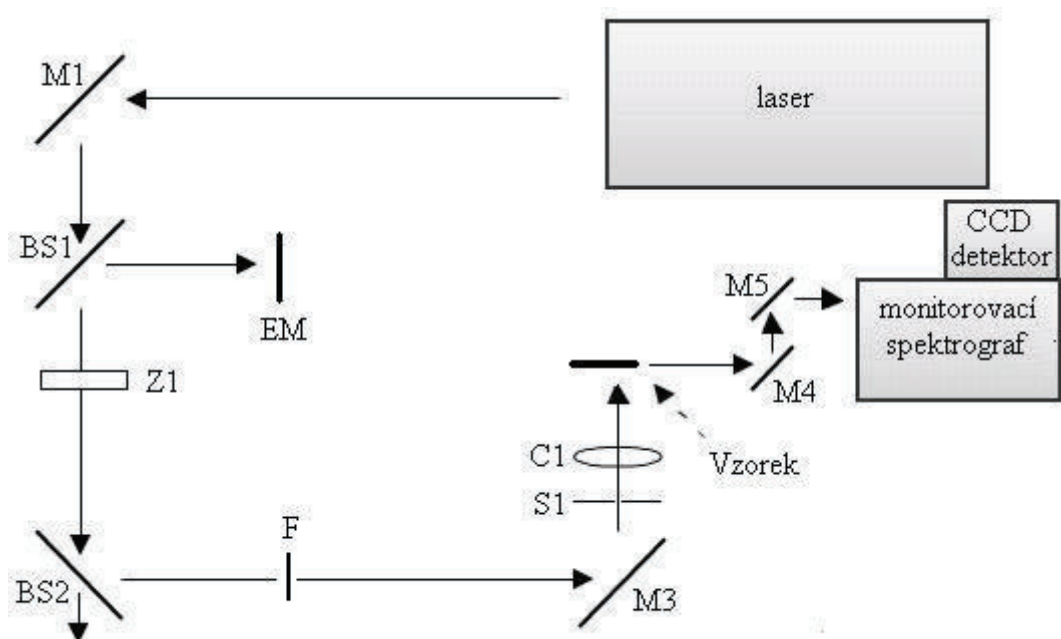
13.1 Vzorek

Byla připravena série sedmi vzorků s různou rychlostí otáček rotačního nanášení. Rychlosti byly 500, 1000, 1500, 2000, 3000, 4000 a 6000 otáček za min. Vzorky byly nanášeny z roztoku, koncentrace DPP 29 v roztoku byla 4 mg/ml, koncentrace PS byla 158 mg/ml, jako rozpouštědlo použit chloroform. Roztok byl filtrován přes 0,45 μm filtr. Hmotnostní procento DPP 29 ve vrstvě bylo 2,5 %.

13.2 Aparatura a nastavení detektoru a spektrografu

Tloušťka vrstev byla proměřena na profilometru. Každý vzorek byl měřen na 10 místech a z nich byla poté vypočtena průměrná tloušťka vrstvy. Zjištěné tloušťky jsou uvedeny v Tabulce 10.

Aparatura pro měření prahové energie je schematicky znázorněna na Obr. 25. Excitační dráha je složená ze zrcátek M1 a M3, a dvou děličů paprsku, BS1 a BS2, jejichž účel je popsán v kap.7. Štěrbina S1 je do této části vložena z důvodu úpravy délky excitačního paprsku na požadované 4 mm. Čočka C1 pak fokusuje excitační puls do ohniska a tím i upravuje jeho šířku na přibližně 0,3 mm. Vzorek je vložen pod úhlem 90° vůči excitačnímu puls. Zrcadla M4 a M5 jsou používána pro sběr emitovaného záření na detektor. Nastavení monitorovacího monochromátoru a detektoru vidíme v Tab. 9. Nastavení byla stejná pro všechna měření.



Obr. 25 Aparatura pro měření hodnoty prahové energie.

Tab. 9 Nastavení CCD detektoru a monitorovacího spektrometru

zesílení	0	
měřicí okno	30	ns
posunutí	140	ns
krok	0	ps
počet akumulací	100	
šterbina	1000	μm
mřížka	1	
počet vrypů	150	l/mm
blaze	500	
střed	580,54	nm
filtr	3	
	450	nm

13.3 Popis experimentu

Vzorky byly excitovány laserem o vlnové délce 355 nm a bylo měřeno záření emitované vzorkem. Každý vzorek byl měřen pro vzrůstající energii excitačního pulsu. Všechna měření byla provedena se 100 akumulacemi, aby byly odstraněny případné nestability laseru.

Pro jednotlivé vzorky byly do optické dráhy vkládány šedé filtry pro úpravu intenzity excitačního pulsu. Čísla filtrů pro jednotlivé vzorky jsou zobrazeny v Tab. 10.

Tab. 10 Čísla filtrů použitých u jednotlivé vzorky

rychlost rotačního nanášení [ot/min]	číslo filtru
500	1; 0,5
1000	2
1500	2
2000	2
3000	1; 0,5; 0,3
4000	2
6000	2

13.4 Výsledky

V Tab. 11 vidíme tloušťku jednotlivých vrstev změřených profilometrem. Ze změřených hodnot je jasné patrné, že zvolená rychlost otáček rotačního nanášení v námi zkoumaném systému nemá na tloušťku vrstvy vliv. Pro změnu tloušťky vrstvy by bylo vhodnější použít jiné koncentrace sušiny v roztocích, ze kterých se vrstvy deponují, popřípadě jiné rozpouštědlo, nebo systém rozpouštědel.

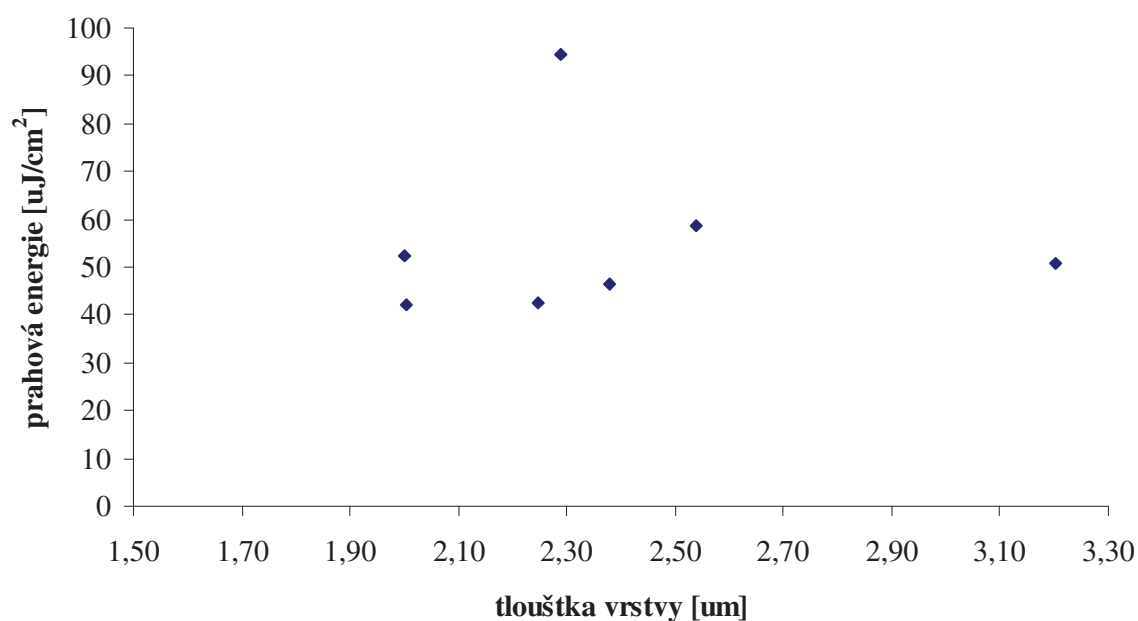
Tab. 11 Tloušťka vrstvy vytvořené při různých rychlostech rotačního nanášení.

rychlost otáček rotačního nanášení [ot/min]	tloušťka vrstvy [μm]	chyba tloušťky vrstvy [μm]
500	2,29	0,08
1000	2,00	0,06
1500	2,54	0,09
2000	3,20	0,10
3000	2,25	0,05
4000	2,40	0,10
6000	2,00	0,10

Hodnoty prahové energie jednotlivých vzorků byly vypočteny metodou FWHM 2. V Tab. 12 jsou zobrazeny prahové energie jednotlivých vzorků a tloušťky těchto vrstev. Tyto hodnoty byly poté vyneseny do grafu (Obr. 26). Z grafu je vidět, že tloušťka vrstvy neovlivňuje hodnotu prahové energie.

Tab. 12 *Prahová energie vrstev a jejich tloušťka.*

tloušťka vrstvy [μm]	prahová energie [$\mu\text{J}/\text{cm}^2$]
2,29	94,3
2,00	42,3
2,54	58,6
3,2	50,8
2,25	42,7
2,4	46,6
2,0	52,5



Obr. 26 *Hodnoty prahové energie v závislosti na tloušťce vrstvy.*

14 URČENÍ ZÁVISLOSTI INTENZITY ASE NA VLNOVÉ DÉLCE EXCITAČNÍHO PULSU

Z absorpčních spekter plyne, že DPP 29 má při námi používané vlnové délce 355 nm pouze malou absorpci. Z tohoto důvodu lze předpokládat, že změnou excitační vlnové délky na hodnotu maxima absorpce by mohlo dojít ke snížení hodnoty prahové energie.

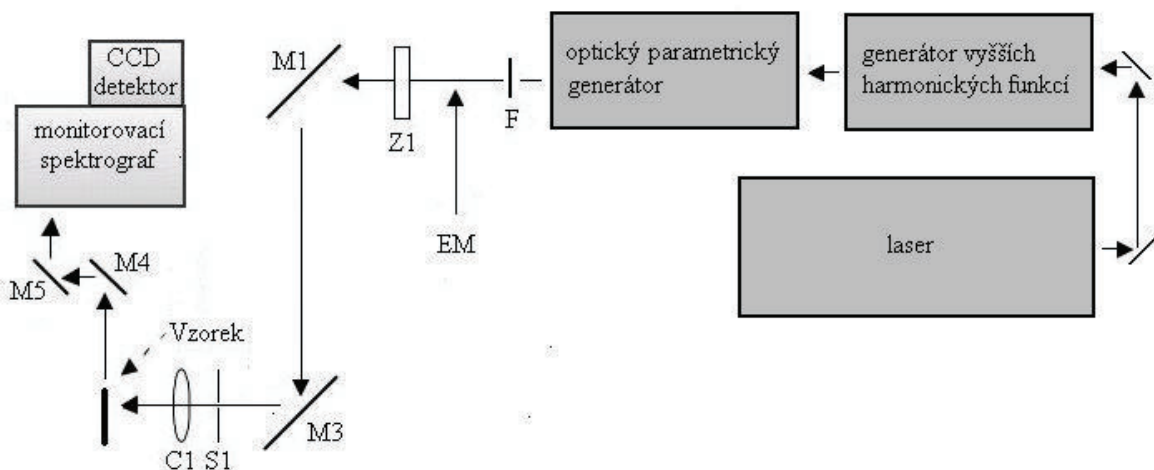
14.1 Vzorek

Vzorek byl připraven z roztoku rotačním nanášením při rychlosti 2000 ot/min, koncentrace DPP 29 v roztoku byla 4 mg/ml, koncentrace PS byla 158 mg/ml, jako rozpouštědlo použit chloroform. Hmotnostní procento DPP 29 ve vrstvě bylo 2,5 %.

14.2 Aparatura a nastavení detektoru a spektrografu

Aparatura pro měření prahové energie je schematicky znázorněna na Obr. 27. Nd:YAG laser emituje světlo o vlnové délce 1 064 nm, které je vedeno do generátoru vyšších harmonických funkcí. Tento emituje paprsek o vlnové délce 355 nm, který je veden do optického parametrického generátoru (OPG). Ten je pak schopen emitovat světlo o vlnové délce v rozmezí od 210 do 2300 nm. Excitační dráha je složená ze zrcátek M1 a M3. Štěrbina S1 je do této části vložena z důvodu úpravy délky excitačního paprsku na požadované 4 mm. Čočka C1 pak fokusuje excitační puls do ohniska a tím i upravuje jeho šířku na přibližně 0,3 mm. Vzorek je vložen pod úhlem 90° vůči excitačnímu pulsu. Zrcadla M4 a M5 jsou používána pro sběr emitovaného záření na detektor. Nastavení monitorovacího spektrografu a detektoru vidíme v Tab. 13. V místě F jsou do aparatury vkládány šedé filtry pro nastavení energie excitačního pulsu.

EM je místo, kde byla měřena energie excitačního pulsu. Energie pulsu byla nastavena na přibližně 30 uJ.



Obr. 27 Aparatura pro měření hodnoty intenzity ASE při různých vlnových délkách.

Tab. 13 *Nastavení CCD detektoru a monitorovacího spektrografu*

zesílení	0	
měřicí okno	30	ns
posunutí	150	ns
krok	0	ps
počet akumulací	200	
šterbina	500	μm
mřížka	1	
počet vrypů	150	l/mm
blaze	500	
střed	580,54	nm
filtr	3	
	450	nm

14.3 Popis experimentu

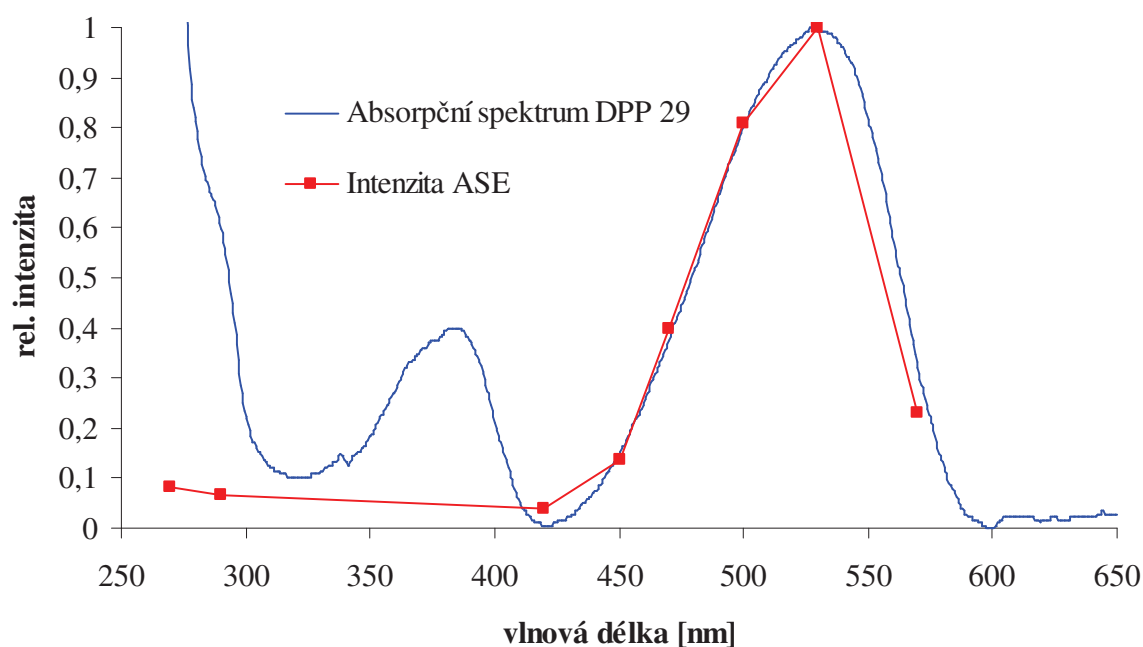
Intenzita ASE byla měřena při měnící se vlnové délce excitačního světla. Intenzita excitačního pulsu byla u všech měření přibližně 30 μJ, její hodnota byla nastavována šedými filtry a byla zaznamenávána měřičem energie.

Energii v tomto případě nelze měřit současně s měřením intenzity ASE, protože námi používaný optický parametrický generátor emituje záření s poměrně nízkou intenzitou. Detektor, který používáme, není schopen tyto nízké intenzity změřit. Ze stejného důvodu není výše uvedená hodnota energie excitačního pulsu intenzitou, která dopadá přímo na vzorek, energie je ještě částečně zeslabena průchodem dráhou. Pro účely tohoto experimentu však přesné určení intenzity dopadající na vzorek není důležité, pokud je při všech vlnových délkách tato intenzita stejná.

14.4 Výsledky

Na Obr. 28 je zobrazeno normované absorpční spektrum DPP 29 (modrá křivka) a intenzita ASE při různých vlnových délkách excitačního pulsu. Za intenzitu ASE je brána hodnota intenzity při maximu ASE, přibližně 610 nm.

Hodnoty intenzity ASE zhruba kopírují tvar absorpčního spektra. Z toho lze usuzovat, že hodnota prahové energie změřená při maximu absorpce (587 nm) bude výrazně menší než stejná hodnota měřená při 355 nm. Tento předpoklad však zatím nemůže být experimentálně ověřen kvůli měřiči energie, který tak nízké energie není schopen měřit. Pokud ale předpokládáme že prahová energie ASE a její intenzita v závislosti na excitační vlnové délce jsou přímo úměrné, můžeme odhadnout, že tato energie bude zhruba 10x nižší pro 520 nm než bylo stanoveno pro 355 nm, t.j. zhruba $2,9 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.



Obr. 28 Závislost intenzity ASE na vlnové délce excitačního pulsu (červená). Absorpční spektrum DPP 29 (modrá).

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo připravení a proměření modelových tenkovrstvých médií pro organické pevnolátkové lasery. Jako hlavní studovaný parametr byly sledovány změny prahové energie diketo-pyrrolo-pyrrolu DPP 29 v závislosti na různých podmínkách při přípravě vzorků. V teoretické části práce jsou popsány interakce světelného záření s hmotou, lasery, se zaměřením na organické pevnolátkové lasery, a využití DPP v tomto typu laserů. Tyto informace byly použity při přípravě experimentů.

Rotačním nanášením byla připravena tenkovrstvá média pro zkoumání zesílené spontánní emise. Jako polymerní matrice byl použit PS a jako barvivo u všech vzorků DPP 29.

Při návrhu měřicí aparatury byla důležitým požadavkem možnost měřit energii dopadající na vzorek kontinuálně s měřením ASE. Této podmínce bylo vyhověno vložением děliče paprsků, který část excitačního paprsku odráží na detektor. Energie, při kterých začínalo docházet k ASE však byly tak malé, že námi používaný detektor je nebyl schopen změřit. Bylo proto nutné zvýšit energii excitačního laseru a dále do dráhy vložit šedé filtry, které upravily excitační energii dopadající na vzorek do požadované hodnoty.

Na připravených tenkých vrstvách bylo změřeno absorpční spektrum, které má maximum při vlnové délce 520 nm. Z absorpčního spektra vidíme, že při námi používané excitační vlnové délce 355 nm je absorpce přibližně o 80% nižší než v maximu při 520 nm. Emisní spektrum má dvě maxima, první, intenzivnější, při vlnové délce přibližně 590 nm, které odpovídá 0-0 přechodu z S1 do základního stavu S0. A druhé, méně intenzivní, s vlnovou délkou 635 nm, které odpovídá přechodu 0-1. Zesílené spontánní emise se pak účastní druhý přechod, protože první je v oblasti vlnových délek, při kterých dochází k reabsorpci.

Experimentálně byla stanovena doba života fluorescence DPP 29 v tenké PS vrstvě na $(2,02 \pm 0,03)$ ns. Tato hodnota byla důležitá pro nastavení měřicího okna detektoru tak abychom měřili celou dobu fluorescence.

Pro přesné stanovení prahové energie bylo srovnáno pět metod jejího určení. Metoda vyhodnocení ze změny tvaru spektra byla vyhodnocena jako nejpřesnější (brána jako 100%), protože při porovnání spekter normovaných na hodnotu intenzity emise při vlnové délce maxima spektra bez vlivu ASE, jsou spektra před začátkem ASE téměř identická. Při vytvoření inverze populace a tím vzniku ASE se tento jev začne ihned projevovat na normovaném spektru. Jako prahové energie pak byla určena energie, kdy došlo ke změně tvaru spektra.

Nejpoužívanější byla metoda označovaná jako FWHM 2, kdy se pro určení prahové energie využívá změny pološířky fluorescenčního spektra. Zvýšení prahové energie proti metodě porovnání spekter bylo (25 ± 9) %. Tato metoda má navíc i nejmenší směrodatnou odchylku. Pokud by ale byla vlnová délka ASE stejná jako fluorescenční maximum bez vlivu ASE (zesílené emise se účastní stejný energetický přechod jako maxima fluorescence), byla by tato hodnota ještě pravděpodobně nižší. V našem případě k zaznamenanému poklesu ASE dojde až ve chvíli kdy je intenzita píku ASE dvojnásobná a vyšší k intenzitě v maximu fluorescence. Tato hodnota však přesně neodpovídá prahové energii. V případě stejného energetického přechodu by ve spektru bylo pozorováno snižování FWHM okamžitě.

Pro zjištění nejmenší dosažitelné prahové energie byla zvolena metoda srovnání spekter. Kvůli její značné časové náročnosti však byl pro rychlé porovnání jednotlivých měření

mezi sebou při optimalizaci metody využívána metoda FWHM2 a až ve finální fázi určení přesné prahové energie bylo měření vyhodnoceno ze změny spekter

Byla proměřena závislost prahové energie na hmotnostním procentu DPP ve vrstvě. Se vzrůstajícím hmotnostním procentem DPP ve vrstvě klesala prahová energie až do hodnoty 2,3 % hm. Od této hodnoty pak začala prahová energie stoupat, což může být způsobeno potřebou vyšší energie pro dosažení inverze populace z důvodu většího počtu fluoroforů.

Dále byla sledována závislost tloušťky připravované vrstvy na otáčkách rotačního nanášení. Žádná závislost v námi sledovaném systému nebyla pozorována. Průměrná tloušťka vrstvy byla $(2,4 \pm 0,4) \mu\text{m}$. V závislosti na tloušťce vrstvy byla zjištěna i prahová energie jednotlivých vzorků. Z výsledků plyne, že u námi sledovaného systému, nezávisí hodnota prahové energie na tloušťce vrstvy polymerní matrice.

Jako poslední byla charakterizována závislost intenzity ASE na měnící se vlnové délce excitačního paprsku. Při stejné energii excitačního pulsu se měnila intenzita ASE emitovaná vzorkem. Změna intenzity při jednotlivých vlnových délkách pak přibližně odpovídala absorpčnímu spektru (největší intenzita ASE byla naměřena při vlnové délce maxima absorpce). Z tohoto lze předpokládat, že změnou vlnové délky excitačního pulsu k vlnové délce maxima absorpce by mohlo dojít ke snížení hodnoty prahové energie.

Hodnota prahové energie pro DPP 29 v tenkovrstvé PS matrici byla stanovena na $27,2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Nejnižší hodnota prahové energie publikovaná v současné literatuře pro deriváty DPP je $0,55 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ [17]. Námi stanovená hodnota je přibližně 20x nižší. Tato hodnota by se mohla snížit další optimalizací přípravy laserového média a zejména použitím vhodnější excitační vlnové délky. Pokud předpokládáme že prahová energie ASE a její intenzita v závislosti na excitační vlnové délce jsou přímo úměrné, můžeme odhadnout, že tato energie bude zhruba 10x nižší.

SEZAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] *Základy fotoniky: svazek 3*. Praha: MATFYZPRESS, 1995. ISBN 80-85863-05-7.
- [2] NĚMCOVÁ, Irena; ČERMÁKOVÁ, Ludmila; RYCHLOVSKÝ, Petr. *Spektrometrické analytické metody 1*. 2. vydání. Praha : Karolinum, 2004. 166 s. ISBN 80-246-0776-X
- [3] PALENT, Ivan a Jan VALENTA. *Luminiscenční spektroskopie: I. Objemové krystalické polovodiče*. Praha: Academia, 2006. ISBN 80-200-1447-0.
- [4] Definition of Jablonski diagram. CHEMICOOOL.COM. Chemicool [online]. 2013 [cit. 2013-04-06]. Dostupné z: http://www.chemicool.com/definition/jablonski_diagram.html
- [5] POŘÍZKA, Pavel. *Vytvoření opto-mechanického systému pro plynulé nastavení výkonu laseru v LIBS sestavě*. Brno, 2008. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce doc. Ing. Jozef Kaiser, Ph.D.
- [6] HELLSTROM. *Basic Models of Spin Coating*. Dostupné z: <http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/>
- [7] Sorokin, P.P.; Lankard, J.R.; Hammond, E. C.; Moruzzi, V.L., "Laser-pumped Stimulated Emission from Organic Dyes: Experimental Studies and Analytical Comparisons," *IBM Journal of Research and Development* , vol.11, no.2, pp.130,148, March 1967
doi: 10.1147/rd.112.0130
- [8] 3,3'-Diethylthiatricarbocyanine iodide. SIGMA-ALDRICH. *Sigma-Aldrich* [online]. 2013 [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/381306?lang=en®ion=CZ>
- [9] AVNIR, David LEVY a Renata Reisfeld REISFELD. The Nature of the Silica Cage As Reflected by Spectral Changes and Enhanced Photostability of Trapped Rhodamine 66. *J. Phys. Chem.* 1984, č. 88, 5956–5959. DOI: 10.1021/j150668a042. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j150668a042#citing>
- [10] SOMASUNDARAM, G. a A. RAMALINGAM. Gain studies of Coumarin 490 dye-doped polymer laser. *Chemical Physics Letters*. 2000, č. 324, 25–30.
- [11] SZNITKO, L., J. MYSLIWIEC, K. PARAFINIUK, A. SZUKALSKI, K. PALEWSKA, S. BARTKIEWICZ. Amplified spontaneous emission in polymethyl methacrylate doped with 3-(1,1-dicyanoethenyl)-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole (DCNP). *Chemical Physics Letters*. 2011, č. 512, 247–250. a
- [12] THOMPSON, J., M. ANNI, S. LATTANTE, D. PISIGNANO, R.I.R. BLYTH, G. GIGLI a R. CINGOLANI. Amplified spontaneous emission in the near infrared from a dye-doped polymer thin film. *Synthetic Metals*. 2004, č. 143, 305–307.
- [13] COSTELA, A., O. GARCÍA, L. CERDÁN, I. GARCÍA-MORENO a R. SASTRE. Amplified spontaneous emission and optical gain measurements from pyrromethene 567 – doped polymer waveguides and quasi-waveguides. *OPTICS EXPRESS*. 2008, č. 16.

- [14] YUYAMA, Shun, Takahiro NAKAJIMA, Kenichi YAMASHITA a Kunishige OE. Solid state organic laser emission at 970 nm from dye-doped fluorinated-polyimide planar waveguides. *Applied Physics Letters*. 2008, č. 93.
- [15] NAVARRO-FUSTER, Victor, Eva M. CALZADO, Pedro G. BOJ, José A. QUINTANA, José M. VILLALVILLA, María A. DÍAZ-GARCÍA, Vera TRABADELO, Aritz JUARROS, Aritz RETOLAZA a Santos MERINO. Highly photostable organic distributed feedback laser emitting at 573 nm. *APPLIED PHYSICS LETTERS*. 2010, č. 97.
- [16] STANISLAV, Luňák, Jr., Jan VYŇUCHAL, Martin VALA, Lukáš HAVEL a Radim HRDINA. The synthesis, absorption and fluorescence of polar diketo-pyrrolo-pyrroles. *Dyes and Pigments*.
- [17] MAKOTO, Fukuda, Kodama KUNIHICO, Yamamoto HIROSHI a Mito KEIICHI. Solid-state laser with newly synthesized pigment. *Dyes and Pigments*. 2002, roč. 53, č. 1, s. 67-72. DOI: 10.1016/S0143-7208(02)00002-5. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720802000025>
- [18] CHOI, Se-Hwa, Oh-Tak KWON, Na-rim KIM, Chun YOON, Jae-Pil KIM a Jae-Hong CHOI. Preparation of Solvent Soluble Dyes Derived from Diketo-pyrrolo-pyrrole Pigment by Introducing an N-Alkyl group. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2010, č. 31.
- [19] CHOI, Se-Hwa, Ga-hye KIL, Na-rim KIM, Chun YOON, Jae-Pil KIM a Jae-Hong CHOI. Preparation of Red Dyes Derived from Diketo-pyrrolo-pyrrole Based Pigment and Their Properties for LCD Color Filters. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2010, č. 31.
- [20] VALA, M., J. VYŇUCHAL, P. TOMAN, M. WEITER a S. LUŇÁK JR. Novel, soluble diphenyl-diketo-pyrrolopyrroles: Experimental and theoretical study. *Dyes and Pigments*. 2010, č. 84.
- [21] LUŇÁK JR., Stanislav, Martin VALA, VYŇUCHAL, Imad OUZZANE, Petra HORÁKOVÁ, Petra MOJŽÍŠKOVÁ, Zdeněk ELIÁŠ a Martin WEITER. Absorption and fluorescence of soluble polar diketo-pyrrolo-pyrroles. *Dyes and Pigments*. 2011, č. 91.
- [22] FUKUDA, Makoto, Kunihiro KODAMA, Hiroshi YAMAMOTO a Keiichi MITO. Evaluation of new organic pigments as laser-active media for a solid-state dye laser. *Dyes and Pigments*. 2002, č. 53.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKTAREK A SYMBOLŮ

Symbol	Název	Jednotka
A	absorbance	
ASE	zesílená spontánní emise	
BS1-2	dělič paprsků	
c	rychlost světla ve vakuu	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
c	koncentrace	$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
C1-2	cylindrická čočka	
CCD	detektor s vázaným nábojem	
DPP 29	diketo-pyrrolo-pyrrol 29	
E	energie	J
ε	molární absorpční koeficient	$\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
FWHM	šířka půlu v polovině jeho výšky	
h	Planckova konstanta	$\text{J}\cdot\text{s}$
ICCD	zesilovaný detektor s vázaným nábojem	
l	délka	m
m	hmotnost částice	g
M1-5	zrcadlo	
Nd:YAG	neodimem dopovaný $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ krystal	
OPG	optický parametrický generátor	
OPL	organické pevnolátkové lasery	
PMMA	polymethylmetakrilát	
PS	polystyren	
S_{0-1}	singletový stav	
S1	štěrbina	
T	transmitance	
T_{0-1}	tripletový stav	
u	rychlost částice	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
Z1	optická uzávěrka	
λ	vlnová délka	m
ν	frekvence, kmitočet	Hz
Φ, I	zářivý tok	W
$\tilde{\nu}$	vlnočet	m^{-1}